

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-301796

(43)Date of publication of application : 15.10.2002

(51)Int.Cl.

B32B 27/32  
A61J 1/10  
B32B 27/00  
B32B 27/34  
B65D 65/40  
C08L 23/06  
C08L 23/08  
C08L 23/16  
C08L 23/26

(21)Application number : 2001-106328

(71)Applicant : OTSUKA PHARMACEUT FACTORY  
INC

(22)Date of filing : 04.04.2001

(72)Inventor : OBATA HIDEKI  
OKA MINORU  
MAESAKI YOSHIKI  
TEZUKA KENJI

## (54) MULTILAYER FILM AND CONTAINER USING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer film excellent in heat resistance, strength, sealability, transparency, flexibility, gas/moisture permeability and the like, and also to provide a container which sufficiently suppresses occurrence of bulging at a long time preservation of a chemical or the like, an aging reduction of a liquid content, a bag breaking or the like.

SOLUTION: The multilayer film comprises five layers, the first layer which is made of an intermediate/high-density linear ethylene  $\alpha$ -olefin copolymer or aliphatic polyamide resin, the second layer which is made of a mixture of a resin containing a linear ultra-low density ethylene  $\alpha$ -olefin copolymer as a main component and a modified polyolefin unsaturated carboxylate, the third layer which is made of a cyclic olefin copolymer, the fourth layer which is made of a mixture of a resin containing a linear ultra-low density ethylene  $\alpha$ -olefin copolymer manufactured by using a metallocene catalyst as a main component and a modified polyolefin unsaturated carboxylate or the like, and the fifth layer which is made of an intermediate/high density linear ethylene  $\alpha$ -olefin copolymer. The container comprises the first layer of the multilayer film as an outer layer, and the fifth layer as an inner layer.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]Are a multilayer film which consists of five layers, and the 1st layer and the 5th layer consist of density 0.930 – straight-chain-shape ethylene and an alpha olefin copolymer of 0.950 g/cm<sup>3</sup>, Density 0.860 – straight-chain-shape super-low density ethylene and alpha olefin copolymer independence of 0.920 g/cm<sup>3</sup> by which the 2nd layer and the 4th layer were manufactured using (1) metallocene catalyst, Or density 0.860 manufactured using (2) metallocene catalysts – straight-chain-shape super-low density ethylene and an alpha olefin copolymer of 0.920 g/cm<sup>3</sup>, A multilayer film in which it consists of resin which mixes high density polyethylene of density 0.955 – 0.970 g/cm<sup>3</sup> so that a content ratio of the high density polyethylene concerned may become 10 or less % of the weight of the whole, and the 3rd layer consists of a cyclic olefin copolymer.

[Claim 2]Are a multilayer film which consists of five layers, the 1st layer consists of aliphatic polyamide resin, and the 2nd layer (1) density 0.860 – 70 to 30 % of the weight of straight-chain-shape super-low density ethylene and alpha olefin copolymers of 0.920 g/cm<sup>3</sup>, Mixed resin with 30 to 70 % of the weight of unsaturated-carboxylic-acid denaturation polyolefines, Or (2) density 0.860 – straight-chain-shape super-low density ethylene and an alpha olefin copolymer of 0.920 g/cm<sup>3</sup>, Unsaturated-carboxylic-acid denaturation polyolefine and high density polyethylene of density [ of 0.955-0.970g/cm ] <sup>3</sup>, It consists of resin mixed so that a content ratio of said straight-chain-shape super-low density ethylene and alpha olefin copolymer, and said unsaturated-carboxylic-acid denaturation polyolefine may be set to 70:30-30:70 by a weight ratio, and so that a content ratio of said high density polyethylene may become 10 or less % of the weight of the whole, density 0.860 – straight-chain-shape super-low density ethylene and alpha olefin copolymer independence of 0.920g/[cm ] <sup>3</sup> by which the 4th layer was manufactured by the 3rd layer consisting of a cyclic olefin copolymer using (1) metallocene catalyst — or, (2) Density 0.860 manufactured using a metallocene catalyst – straight-chain-shape super-low density ethylene and an alpha olefin copolymer of 0.920 g/cm<sup>3</sup>, High density polyethylene of density 0.955 – 0.970 g/cm<sup>3</sup>, A multilayer film in which it consists of resin mixed so that a content ratio of the high density polyethylene concerned may become 10 or less % of the weight of the whole, and the 5th layer consists of density 0.930 – straight-chain-shape ethylene and an alpha olefin copolymer of 0.950 g/cm<sup>3</sup>.

[Claim 3]The multilayer film according to claim 1 or 2 whose cyclic olefin copolymer is a hydrogenation thing of a copolymer of ethylene and cyclic olefin.

[Claim 4]The multilayer film according to any one of claims 1 to 3 whose percentages of thickness of each class are layer [ 1st ] : 5 to 20%, layer [ 2nd ] : 10 to 40%, layer [ 3rd ] : 3 to 15%, layer [ 4th ] : 35 to 65%, and layer [ 5th ] : 3 to 15% to thickness of the whole film.

[Claim 5]The multilayer film according to any one of claims 1 to 4 whose thickness of the whole film is 100-300 micrometers.

[Claim 6]A container which is a container using the multilayer film according to any one of claims 1 to 5, makes the 1st layer of the multilayer film concerned an outer layer, and makes the 5th layer a inner layer.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]**In a medical field, this invention relates to a multilayer film and a container suitable as charges of accommodation material, such as a drug solution and blood, especially in more detail about the container fabricated using a multilayer film and it.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]**Conventionally, polyethylene which is excellent in transparency, pliability, safety, etc. is widely used for flexible plastic containers of medical application, such as an infusion solution bag and a liquid medicine container. to use it for a flexible plastic container using the multilayer film which consists of various polyethylene system resin for the purpose of the improved efficiency of a plastic container is tried in recent years (JP,62-64363,A.) JP,63-248633,A, JP,3-277365,A, JP,4-266759,A, etc. Each multilayer film of an indication in these gazettes laminates polyethylene system resin or the copolymer in which density and the shape of a chain differ from the presentation of polymer, etc.

**[0003]**However, each above-mentioned flexible plastic container had the problem that heat resistance, the tensile strength of a film, seal strength, blocking resistance, etc. were low, and also had the problem that the transparency and pliability of a film fell easily after heating of sterilization treatment etc. And since polyethylene system resin is resin which has gas permeation nature, if it carries out long term storage of the container with which the infusion solution etc. were sealed, air will invade in a container and it will swell up. As a result, the problem that appearance worsened, handling nature fell by the increase in a preservation space, or the graduation which displays volume shifted was caused.

**[0004]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]**On the other hand, preparing the interlayer of the multilayer film which consists of polyethylene system resin the layer which consists of nylon is proposed by JP,60-55958,A in order to control the gas permeation nature of a flexible plastic container. However, since the infusion solution bag of the indication in the above-mentioned gazette could not raise a scarce thing and heat-sealing temperature to pliability, it had problems, like that the manufacturing efficiency of an infusion solution bag becomes low, and the transparency of a film is low.

**[0005]**Moisture decreased by continuing at a long period of time and saving an infusion solution bag, since moisture permeability is large, nylon had a problem on which the concentration of an inner solution rises, and there was a possibility of producing a deposit, degradation, etc. of a crystal for the ingredient in an infusion solution bag in connection with this. On the other hand, the multilayer-structure thing using cyclic polyolefin is proposed for the purpose of raising both the gas cover nature (gas-barrier) and moisture cover nature (moisture barrier nature) of a flexible plastic container. It is following (a) as what showed multilayered constitution with polyolefine especially. The advanced-technology literature of - (d) can be illustrated.

**[0006]**(a) The multilayered container which provided the layer which consists of saturation norbornene system polymer as cyclic polyolefin (JP,4-276253,A)

(b) multilayered sheet (JP,6-255053,A) which provided the layer which consists of amorphous polyolefin (cyclic polyolefin), such as norbornene system resin,

(c) The multilayered sheet which sandwiches the polyolefin resin layer containing a cyclic polyolefin ingredient by a polyolefin layer (JP,7-266517,A)

(d) multilayered container (JP,10-59345,A) which laminated the inside-and-outside layer which consists of line olefin system resin, and the interlayer who consists of a cyclic polyolefin system copolymer via the adhesion resin layer which consists of line ultra low density polyethylene. However, the above (a) When the multilayer-structure thing indicated in the gazette of - (d) is applied to what consists of a comparatively thin film like an infusion solution bag and the gas and moisture cover nature according to the use concerned are obtained, it will be necessary to thicken the layer of cyclic polyolefin. As a result, the problem to which a film becomes firmly and weak arises. Since the low line ultra low density polyethylene of shock resistance and moisture cover nature is used as an adhesion resin layer, especially the multilayered container of an indication in the gazette of the above (d) is difficult to obtain the infusion solution bag with which it is satisfied of both pliability shock resistance gas cover nature and moisture cover nature.

[0007]The purpose of this invention Then, heat resistance, blocking resistance, intensity, sealing nature, It excels in each characteristic of transparency, shock resistance, and pliability, the fall of the transparency by generating and heating of the pinhole at the time of heat sealing is prevented, and moreover the low multilayer film of gas permeation nature or moisture permeability is obtained, It is safe as medical application and is providing the container which fully controlled bulging going up by invasion of air when long term storage of the drug solution etc. is carried out, temporal reduction of content fluid, etc.

[0008]

[The means for solving a technical problem and an effect of the invention] The 1st multilayer film concerning this invention for solving an aforementioned problem, Are a multilayer film which consists of five layers, and the 1st layer and the 5th layer consist of density 0.930 - the straight-chain-shape ethylene and the alpha olefin copolymer of  $0.950 \text{ g/cm}^3$ , The density 0.860 - straight-chain-shape super-low density ethylene and alpha olefin copolymer independence of  $0.920 \text{ g/cm}^3$  by which the 2nd layer and the 4th layer were manufactured using (1) metallocene catalyst, Or the density 0.860 manufactured using (2) metallocene catalysts - the straight-chain-shape super-low density ethylene and the alpha olefin copolymer of  $0.920 \text{ g/cm}^3$ , It consists of resin which mixes high density polyethylene of density [ of  $0.955\text{--}0.970\text{g/cm}^3$  ] <sup>3</sup> so that the content ratio of the high density polyethylene concerned may become 10 or less % of the weight of the whole, and the 3rd layer consists of a cyclic olefin copolymer.

[0009]The 2nd multilayer film concerning this invention for solving an aforementioned problem, Are a multilayer film which consists of five layers, the 1st layer consists of aliphatic polyamide resin, and the 2nd layer (1) density 0.860 - 70 to 30 % of the weight of the straight-chain-shape super-low density ethylene and the alpha olefin copolymers of  $0.920 \text{ g/cm}^3$ , Mixed resin with 30 to 70 % of the weight of unsaturated-carboxylic-acid denaturation polyolefines, Or (2) density 0.860 - the straight-chain-shape super-low density ethylene and the alpha olefin copolymer of  $0.920 \text{ g/cm}^3$ , Unsaturated-carboxylic-acid denaturation polyolefine and high density polyethylene of density [ of  $0.955\text{--}0.970\text{g/cm}^3$  ] <sup>3</sup>, It consists of resin mixed so that the content ratio of said straight-chain-shape super-low density ethylene and alpha olefin copolymer, and said unsaturated-carboxylic-acid denaturation polyolefine may be set to 70:30-30:70 by a weight ratio, and so that the content ratio of said high density polyethylene may become 10 or less % of the weight of the whole, the density 0.860 - the straight-chain-shape super-low density ethylene and the alpha olefin copolymer independence of  $0.920\text{g/cm}^3$  by which the 4th layer was manufactured by the 3rd layer consisting of a cyclic olefin copolymer using (1) metallocene catalyst -- or, (2) The density 0.860 manufactured using the metallocene catalyst - the straight-chain-shape super-low density ethylene and the alpha olefin copolymer of  $0.920 \text{ g/cm}^3$ , High density polyethylene of density  $0.955 - 0.970 \text{ g/cm}^3$ , It consists of resin mixed so that the content ratio of the high density polyethylene concerned may become 10 or less % of the weight of the whole, and the 5th layer consists of density 0.930 - the straight-chain-shape ethylene and the alpha olefin copolymer of  $0.950 \text{ g/cm}^3$ . [0010]By the way, for these people, the 1st layer (outermost layer) and the 5th layer (innermost layer) are ethylene and the alpha olefin copolymer of semi-gross density (density  $0.925 - 0.950 \text{ g/cm}^3$  grade) previously, The 2nd and the 4th layer with ethylene and an alpha olefin copolymer of low density (below  $0.920 \text{ g/cm}^3$ ). The 3rd layer has proposed a multilayer film which are ethylene

and the alpha olefin copolymer of semi-gross density ( $0.925-0.950\text{g/cm}^3$ ), and a container using the multilayer film concerned (JP,7-96589,A). This container is extremely excellent in heat resistance, blocking resistance, tensile strength, pliability, transparency, sealing nature, etc., and is widely used in recent years as what can fully control a fall of transparency after heating of sterilization treatment etc., or pliability.

[0011]However, since the whole film was what has gas permeation nature, after it had sealed an infusion solution etc., when long term storage is carried out, as for a multilayer film of an indication in the above-mentioned gazette, a problem that a container swells up is not solved. On the other hand, although the 1st and 2nd multilayer films concerning this invention are common at a point which uses polyolefin system resin as the main ingredients, It has a point of difference with a multilayer film of the above-mentioned gazette, and the focus of this invention to have arranged [ having arranged a cyclic olefin copolymer on the 3rd layer, and ] straight-chain-shape super-low density ethylene and an alpha olefin copolymer which used a metallocene catalyst for the 4th layer and was manufactured.

[0012]Pliability, intensity, shock resistance, gas cover nature, and moisture cover nature of the whole multilayer film can be made good, maintaining the adhesive property of the 3rd layer and the 5th layer by allotting a layer which turns into the 4th layer from the above-mentioned specific resin, and making the thickness into 35 to 65% of the whole further here. Intensity of a container outside surface can be made into sufficient thing by allotting a layer which consists of ethylene and an alpha olefin copolymer high-density to the 1st layer, or aliphatic polyamide resin used as the outermost layer of a container.

[0013]And by allotting a layer which turns into the 3rd layer that is an interlayer from a cyclic olefin copolymer excellent in gas cover nature, Even if it is a case where long term storage is carried out where an infusion solution etc. are sealed in a container which consists of a multilayer film of this invention concerned, blister going up of a container accompanying invasion of air can fully be prevented. Therefore, according to the 1st and 2nd multilayer films concerning above-mentioned this invention. Outstanding heat resistance which a multilayer film of an indication has in JP,7-96589,A, Outstanding gas and moisture cover nature, and a good adhesive property between each class are realizable, maintaining each characteristic of blocking resistance, tensile strength, sealing nature, transparency, and pliability, and the characteristic that a fall of transparency by generating and heating of a pinhole at the time of heat sealing is prevented.

[0014]The 1st and 2nd multilayer films concerning above-mentioned this invention are suitably used in a use of medical-application materials, such as each of above-mentioned characteristics, a division infusion solution bag, and a blood bag. As for a cyclic olefin copolymer which constitutes the 3rd layer, in the 1st and 2nd multilayer films concerning above-mentioned this invention, it is preferred that it is a hydrogenation thing of a copolymer of ethylene and cyclic olefin. In this case, an effect of raising heat resistance, transparency, degradation-proof nature, moisture cover nature, and gas cover nature of a multilayer film will become still higher.

[0015]In the 1st and 2nd multilayer films of the above, it is preferred for a rate of thickness of each class that 3 to 15% and the 4th layer are [ the 1st layer / 5 to 20% and the 2nd layer / 35 to 65% and the 5th layer ] 3 to 15% to thickness of the whole film in 10 to 40% and the 3rd layer. By setting up thickness of each class as mentioned above, each characteristic of heat resistance, blocking resistance, intensity, sealing nature, pinhole-proof nature at the time of heat sealing, transparency, nebula-proof nature at the time of heating, pliability, gas cover nature, and moisture cover nature can be demonstrated with sufficient balance.

[0016]As for thickness of the whole film, it is preferred that it is 100-300 micrometers from a viewpoint of using for flexible plastic containers of medical application, such as an infusion solution bag and a liquid medicine container. Using a multilayer film of above-mentioned this invention, a container concerning this invention makes the 1st layer of the multilayer film concerned an outer layer, and makes the 5th layer a inner layer. According to the container of above-mentioned this invention, invasion of air into a container can be prevented without spoiling fundamental character, such as transparency, pliability, and heat resistance, and a problem of a fall of handling nature by a fall of appearance accompanying a container swelling up, degradation of content fluid, and increase in a preservation space can be solved.

[0017]A container of above-mentioned this invention is suitably used in a field of medical containers, such as an infusion solution bag and a blood bag.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the multilayer film of this invention and the container using it are explained in detail. Based on [ each ] regulation of The American Society for Testing and Materials (ASTM), the property value specified in this invention, Density applies to ASTM D1505 correspondingly, a melt flow rate (MFR) applies to ASTM D1238 correspondingly, the melting point applies to ASTM D2117 correspondingly, and it measures.

[0019] First, resin, copolymer, and elastomer which are used for each class of the multilayer film of this invention are explained.

[The 1st layer] Since the 1st layer in the multilayer film of this invention turns into the outermost layer of the container of this invention, excelling in a mechanical strength (especially tensile strength) and heat resistance is called for.

[0020] So, in the resin which constitutes the 1st layer in the multilayer film of this invention, it is (I). The straight-chain-shape ethylene and the alpha olefin copolymer (L-PE), or (II) aliphatic polyamide resin of density  $0.930 - 0.950 \text{ g/cm}^3$  is used. When the 1st multilayer film applied to this invention when using the copolymer (L-PE) of the above-mentioned (I) for the 1st layer is obtained and it uses aliphatic polyamide resin of the above-mentioned (II), the 2nd multilayer film concerning this invention is obtained.

[0021] It is preferred to use the copolymer of the above-mentioned (I) as the characteristic of the 1st layer, when heat-sealing temperature cannot be lowered, and when thinking gas cover nature and intensity as important, it is preferred to use aliphatic polyamide resin of the above-mentioned (II). Even if it is a case of the above-mentioned (I), it is possible by using a specific thing for resin of the 2nd layer to make the gas cover nature into the further outstanding thing so that it may mention later. The density of the above-mentioned (I) as the straight-chain-shape ethylene and an alpha olefin copolymer (L-PE) which is  $0.930-0.950 \text{ g/cm}^3$  (it is in inside and a high density area), Although not limited to this, the ethylene and the alpha olefin copolymer of the straight chain shape manufactured by the low-pressure polymerizing method using a Ziegler catalyst currently used widely as a resin material of a medical container are mentioned.

[0022] When the density of the straight-chain-shape ethylene and the alpha olefin copolymer (L-PE) used for the 1st layer is less than a mentioned range, there is fear of blocking or a heat-resistant fall. On the other hand, when density exceeds a mentioned range, there is fear of a transparency fall. As for especially the density of said copolymer, it is preferred that it is  $0.935-0.945 \text{ g/cm}^3$  also in a mentioned range, and it is more preferred that it is a  $0.940 \text{ g/cm}^3$  grade. As for the straight-chain-shape ethylene and the alpha olefin copolymer (L-PE) used for the 1st layer, it is preferred that the melt flow rate (MFR) is  $1.5-2.5 \text{ g/10 minutes}$  (190 \*\*), and it is [ the melting point ] preferred that it is  $120-130$  \*\*. When MFR and the melting point satisfy said range, the mechanical strength of the 1st layer and heat resistance can be made into the further outstanding thing.

[0023] As alpha olefin in said copolymer, For example, the alpha olefin of 3-12 is mentioned for carbon numbers, such as propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, and 1-dodecen. As an example of the copolymer of the above-mentioned (I), they are the Ziegler type straight-chain-shape ethylene and 1-butene copolymer by Mitsui Chemicals, Inc. [Trade name "ULTZEX 4020B" and density  $0.940 \text{ g/cm}^3$ , MFR  $2.1 \text{ g/10 minutes}$  (190 \*\*)] The trade name made from trade name "SUMIKASEN" Idemitsu Petrochemistry by Sumitomo Chemical Co., Ltd. "MOATEKKU", etc. are mentioned.

[0024] On the other hand, as aliphatic polyamide resin of the above-mentioned (II), Nylon (Ny), such as nylon 6, Nylon 66, Nylon 12, and Nylon 612, etc. are mentioned, for example. Especially, the nylon 6 or Nylon 12 to which degradation by decomposition light at the time of elevated-temperature sterilization of autoclave sterilization, hot water sterilization, etc. does not take place easily is used. It is good also considering the 1st layer as a two-layer structure of nylon 6 and Nylon 12. As an example of aliphatic polyamide resin of the above-mentioned (II), the nylon 6 by Toray Industries, Inc. (trade name "Amilan"), Mitsubishi Chemical nylon 6 (trade name "NOVAMID"), etc. are mentioned.

[0025] As for the rate of the thickness of the 1st layer, it is preferred to consider it as 5 to 20% to the thickness of the whole multilayer film. When the rate of the thickness of the 1st layer is less than a mentioned range, there is a possibility that the mechanical strength and heat resistance of a multilayer film or a container may become insufficient. On the other hand, even if it thickens

across a mentioned range, there is no big change in a mechanical strength or heat resistance, and there is a possibility that the pliability of a multilayer film may fall conversely. As for especially the rate of the thickness of the 1st layer, it is preferred that it is 5 to 15% also in a mentioned range.

[0026][The 2nd layer] The pliability excellent in the multilayer film is given to the 2nd layer in the multilayer film of this invention, without spoiling shock resistance, gas and moisture cover nature, and heat resistance, Making [ good ]-adhesion with 1st layer (outermost layer of container) and 3rd layer (interlayer of container) that consists of cyclic olefin copolymer mentioned later \*\* is required. Then, the resin which constitutes the 2nd layer in the multilayer film of this invention is set up according to the resin which constitutes the 1st above-mentioned layer.

[0027]When using the ethylene and the alpha olefin copolymer of said (I) for the 1st layer (i.e., when manufacturing the 1st multilayer film concerning this invention), (1) The density 0.860 manufactured using the metallocene catalyst - the straight-chain-shape super-low density ethylene and the alpha olefin copolymer of  $0.920 \text{ g/cm}^3$  (Metallocene-VLDPE), Or the density 0.860 manufactured using (2) metallocene catalysts - the straight-chain-shape super-low density ethylene and the alpha olefin copolymer of  $0.920 \text{ g/cm}^3$  (Metallocene-VLDPE), The resin which mixes high density polyethylene (HDPE) of density  $0.955 - 0.970 \text{ g/cm}^3$  so that the content ratio of the HDPE concerned may become 10 or less % of the weight of the whole is used.

[0028]On the other hand, when using aliphatic polyamide resin of said (II) for the 1st layer (i.e., when manufacturing the 2nd multilayer film concerning this invention), (1) Density 0.860 - 30 to 70 % of the weight of the straight-chain-shape super-low density ethylene and the alpha olefin copolymers of  $0.920 \text{ g/cm}^3$  (VLDPE), Mixed resin with 70 to 30 % of the weight of unsaturated-carboxylic-acid denaturation polyolefines (de-PE), Or (2) density 0.860 - the straight-chain-shape super-low density ethylene and the alpha olefin copolymer of  $0.920 \text{ g/cm}^3$  (VLDPE), Unsaturated-carboxylic-acid denaturation polyolefine (de-PE) and high density polyethylene (HDPE) of density  $0.955 - 0.970 \text{ g/cm}^3$ , The resin mixed so that the content ratio of said VLDPE and said de-PE may be set to 30:70-70:30 by a weight ratio, and so that the content ratio of said HDPE may become 10 or less % of the weight of the whole is used.

[0029](in the case of the 1st multilayer film) The 2nd layer in the 1st multilayer film of this invention is explained first. In the multilayered container of the indication, straight-chain-shape ultra low density polyethylene (VLDPE) is used for JP,10-59345,A (the above-mentioned gazette (d)) in order to paste up the layer of the ethylene and the alpha olefin copolymer which constitutes an inside-and-outside layer, and the layer of the cyclic olefin resin which constitutes an interlayer.

[0030]However, general-purpose VLDPE is what (Ziegler-VLDPE) was manufactured by the low-pressure polymerizing method using the Ziegler catalyst, Since it has the problem that moisture cover nature is not enough, in order to maintain the moisture cover nature of the whole multilayer film, it will be necessary to enlarge moisture and thickness of the 3rd layer (interlayer) aiming at improvement in gas cover nature. As a result, the cyclic olefin copolymer which constitutes the 3rd layer originates in a hard and weak thing, and the problem to which the pliability of the whole multilayer film falls arises so that it may mention later.

[0031]On the other hand, in the 1st multilayer film of this invention. To adhesion with the layer which consists of a cyclic olefin copolymer which constitutes the 3rd layer, and the layer which consists of straight-chain-shape ethylene and an alpha olefin copolymer which constitutes the 1st layer. The density 0.860 manufactured using the metallocene catalyst - the straight-chain-shape super-low density ethylene and the alpha olefin copolymer of  $0.920 \text{ g/cm}^3$  (Metallocene-VLDPE), or the mixed resin which uses the Metallocene-VLDPE concerned as the main ingredients is used.

[0032]Here with the ethylene and the alpha olefin copolymer manufactured using the metallocene catalyst. For example, the ethylene and the carbon number which are manufactured using transition metals, such as a zirconium, hafnium, and titanium, and a complex (metallocene) with cyclopentadienyl, indenyl, fluorenyl, etc. as a catalyst say a copolymer with the alpha olefin of 3-12. In this invention, what is straight chain shape and is super-low density is used. Since itself has a certain amount of moisture cover nature unlike above-mentioned Ziegler-VLDPE, said Metallocene-VLDPE does not have to make the 3rd layer so thick, and can maintain the pliability and shock resistance which were moreover excellent in the whole multilayer film.

[0033>About a difference of the multilayer film in the case where Metallocene-VLDPE is used for the 2nd layer, and the case where Ziegler-VLDPE is used, and the characteristic about the

container using it, it is clear by comparison with Examples 1 and 2 and the comparative example 3 which are mentioned later. In the 1st multilayer film of this invention, Metallocene-VLDPE used as the main ingredients of the resin which constitutes the 2nd layer is asked for the density being  $0.860\text{--}0.920\text{g/cm}^3$ . When the density of Metallocene-VLDPE is less than a mentioned range, there is a possibility that the \*\*\*\*\* of a film may fall. On the other hand, when density exceeds a mentioned range, there is a possibility that pliability may fall. As for especially the density of said copolymer, it is preferred that it is  $0.890\text{--}0.915\text{g/cm}^3$  also in a mentioned range.

[0034]As for said Metallocene-VLDPE, it is preferred that the melt flow rate (MFR) is  $0.5\text{--}20\text{g}/10$  minutes (190 \*\*), and it is more preferred that they are  $1\text{--}10\text{g}/10$  minutes (190 \*\*). As an example of Metallocene-VLDPE in which density is  $0.860\text{--}0.920\text{g/cm}^3$ , they are the metallocene system straight-chain-shape super-low density ethylene and 1-hexene copolymer by Mitsui Chemicals, Inc. [Trade name "Evolue" and density  $0.901\text{g/cm}^3$ , MFR  $1.5\text{g}/10$  minutes (190 \*\*)] \*\* is mentioned.

[0035]To the resin which constitutes the 2nd layer in the 1st multilayer film, above-mentioned Metallocene-VLDPE is used independently, and also density  $0.955\text{--}0.970\text{g/cm}^3$  high density polyethylene (HDPE) are mixable if needed in order to mention heat resistance and intensity. In this case, the mixing ratio of said HDPE is set up become 10 or less % of the weight of the whole mixed resin which constitutes the 2nd layer in the 1st multilayer film. Even if it makes the mixing ratio of HDPE more than said range, improvement in the performance of a film will not be able to be expected, but pliability will fall on the contrary.

[0036]Here, as said high density polyethylene, a copolymer with the alpha olefin of the carbon numbers 3-12 other than the homopolymer of ethylene is mentioned. In this case, although the content ratio in particular of alpha olefin is not limited, it is usually set up in the  $0.1\text{--}5\text{mol}\%$  of range. As for said high density polyethylene, it is preferred that the MFR is  $1\text{--}30\text{g}/10$  minutes (190 \*\*). As an example of density [ of  $0.955\text{--}0.970\text{g/cm}^3$  ] high density polyethylene, high density polyethylene by Mitsui Chemicals, Inc. (a trade name "high ZEKKUSU".) Density  $0.965\text{g/cm}^3$ , MFR  $15\text{g}/10$  minutes (190 \*\*), The trade name "SUTAFUREN" made from trade name "show REXX" Nippon Oil Chemicals the trade name made from Idemitsu Petrochemistry "Idemitsu polyethylene", the trade name by Asahi Chemical Co., Ltd. "SANYO ENGINEERING & CONSTRUCTION", and by Showa Denko K.K., etc. are mentioned.

[0037]The 2nd layer in (the case of the 2nd multilayer film), next the 2nd multilayer film of this invention is explained. In the 2nd multilayer film of this invention, aliphatic polyamide resin excellent in shock resistance and gas cover nature is adopted as resin which constitutes the 1st layer. On the other hand, this aliphatic polyamide resin does not have enough moisture cover nature. Therefore, it becomes a more desirable mode from a viewpoint of performance maintenance of a multilayer film to use the resin provided with the outstanding gas cover nature, moisture cover nature, and shock resistance like Metallocene-VLDPE also about the 2nd layer in the 2nd multilayer film of this invention.

[0038]However, the 2nd layer in the multilayer film of this invention is what serves as the 2nd layer from the outermost layer when applied to containers, such as a liquid medicine container, It is located in the outside of the 3rd layer (after-mentioned) excellent in gas and moisture cover nature, and the layer which consists of resin excellent in moisture cover nature is provided in the 4th layer that moreover becomes the inside [ layer / 3rd ] so that it may mention later. In addition, the aliphatic polyamide (especially nylon) of the 1st layer which is the outermost layer is resin whose shock resistance is comparatively good. Therefore, strict moisture cover nature or shock resistance are not required of the 2nd layer, and Ziegler-VLDPE etc. which are used widely can be used for it.

[0039]There is the feature that the welding nature of the aliphatic polyamide resin which constitutes the 1st layer in the 2nd multilayer film is not enough. So, to resin of the 2nd layer aiming at adhesion with the 3rd layer, unsaturated-carboxylic-acid denaturation polyolefine (de-PE) may be mixed at an above-mentioned rate for the purpose of adhesive improvement. Namely, to the 2nd layer in the 2nd multilayer film. As mentioned above, density  $0.860\text{--}0.920\text{g/cm}^3$  (VLDPE), and mixed resin with 30 to 70 % of the weight of unsaturated-carboxylic-acid denaturation polyolefines (de-PE) are used.



[0040] Here, above-mentioned Ziegler-VLDPE and conventionally publicly known various VLDPE(s), such as Metallocene-VLDPE, can be used for the above-mentioned straight-chain-shape super-low density ethylene and alpha olefin copolymer (VLDPE). The thing same as alpha olefin in said VLDPE as what was illustrated with the 1st multilayer film is mentioned. The optimum range of the melt flow rate (MFR) for which VLDPE is asked is the same as Metallocene-VLDPE having been shown previously.

[0041] What graft-ized unsaturated carboxylic acid, such as maleic acid, acrylic acid, and itaconic acid, to polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, is mentioned to the above-mentioned unsaturated-carboxylic-acid denaturation polyolefine (de-PE), for example. Here, although the mixing ratio in particular of unsaturated carboxylic acid is not limited, it can usually be suitably chosen from 35 to 55% of the weight of the range. When the mixing ratio of de-PE is less than said range, it becomes impossible to demonstrate desired adhesive strength in the mixed resin which constitutes the 2nd above-mentioned layer. On the other hand, even if it makes the mixing ratio of de-PE more than said range, there is no big change in adhesive strength, and a manufacturing cost causes the problem which becomes high on the contrary. As for especially the mixing ratio of VLDPE in the mixed resin concerned, and de-PE, it is preferred that it is 60:40-40:0 (weight ratio) also in said range (it is 70:30-30:70 at a weight ratio).

[0042] The Ziegler catalyst straight-chain-shape super-low density ethylene and 1-butene copolymer by Mitsui Chemicals, Inc. besides what was previously illustrated as Metallocene-VLDPE of the density as an example of VLDPE in which density is  $0.860-0.920\text{g/cm}^3$  [Trade name "TAFUMA A0585X" and density  $0.885\text{g/cm}^3$ , MFR15g/10 minutes (190 \*\*)] \*\* is mentioned. To the mixed resin which constitutes the 2nd layer in the 2nd multilayer film, further, high density polyethylene (HDPE) of density  $0.955 - 0.970\text{g/cm}^3$  is mixable if needed in order to mention heat resistance and intensity. In this case, the content ratio of VLDPE and de-PE is adjusted so that it may be set to 70:30-30:70 by a weight ratio.

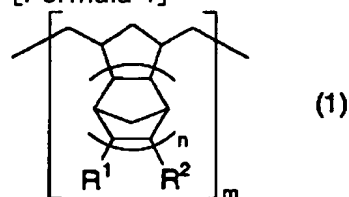
[0043] In this case, the mixing ratio of said HDPE is set up become 10 or less % of the weight of the whole mixed resin which constitutes the 2nd layer in the 2nd multilayer film. Even if it makes the mixing ratio of HDPE more than said range, improvement in the performance of a film will not be able to be expected, but pliability will fall on the contrary. Here, said high density polyethylene (HDPE) is the same with having illustrated with the 1st multilayer film. The optimum range of the melt flow rate (MFR) for which HDPE is asked is the same range as having been shown previously.

[0044] (Thickness of the 2nd layer comparatively) As for the rate of the thickness of the 2nd layer, it is preferred to consider it as 10 to 40% to the thickness of the whole multilayer film. When the rate of the thickness of the 2nd layer separates from a mentioned range, there is a possibility that the pliability of a multilayer film and the container using it may become insufficient, or heat resistance and pinhole-proof nature may fall. As for especially the rate of the thickness of the 2nd layer, it is preferred that it is 15 to 30% also in a mentioned range.

[0045] [The 3rd layer] The 3rd layer in the multilayer film of this invention is urged to give gas cover nature and moisture cover nature excellent in the multilayer film while maintaining the intensity of a multilayer film. So, a cyclic olefin copolymer (COC) is used for the resin which constitutes the 3rd layer in the multilayer film of this invention.

[0046] As the cyclic olefin copolymer concerned, the copolymer of ethylene, and dicyclopentadienes and a norbornene system compound and its hydrogenation thing are mentioned. Especially, it is preferred to use the hydrogenation thing of the copolymer of ethylene and a norbornene system compound. As the hydrogenation thing concerned, it is a general formula (1), for example. : [0047]

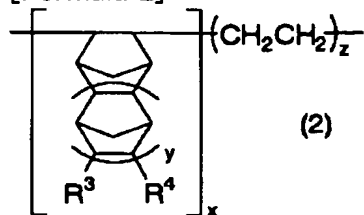
[Formula 1]



[0048] (Among a formula (1),  $R^1$  and  $R^2$  are the same or different, and show polar groups, such as hydrogen, hydrocarbon residue or halogen, ester, nitril, and pyridyl.) It may combine with each other and  $R^1$  and  $R^2$  may form a ring. m is one or more integers and n is 0 or one or more integers.

And/or, general formula (2) : [0049]

[Formula 2]



[0050](Among a formula (2),  $R^3$  and  $R^4$  are the same or different, and show polar groups, such as hydrogen, hydrocarbon residue or halogen, ester, nitril, and pyridyl.) It may combine with each other and  $R^3$  and  $R^4$  may form a ring. One or more integers and p of x and z are 0 or one or more integers. The polymer which has a constitutional unit expressed can be mentioned. The polymer which has a constitutional unit expressed with a general formula (1) polymerizes one sort or two sorts or more of monomers by the publicly known ring-opening-polymerization method, and hydrogenates the ring-opening-polymerization object acquired in this way in accordance with a conventional method.

[0051]As an example of the polymer concerned, it is a hydropolymerization object by Nippon Zeon Co., Ltd. [A trade name "ZEONOA", specific gravity 1.01, MFR70g/10 minutes (190 \*\*), glass-transition-temperature ( $T_g$ )100 \*\*] A trade name by Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. "ARTON", etc. are mentioned. Polymer which has a structural unit expressed with a general formula (2) hydrogenates a thing which carried out addition copolymerization of one sort or two sorts or more of norbornene system monomers as a monomer, and the ethylene by a publicly known method, and/or this in accordance with a conventional method.

[0052]As an example of the polymer concerned, it is the Mitsui Chemicals, Inc. make. [A trade name "Appel 6509", specific gravity 1.02, MFR40g/10 minutes (190 \*\*), glass-transition-temperature ( $T_g$ )80 \*\*] A trade name made from TICONA "TOPAS", etc. are mentioned. Since each hydrogenation thing of said copolymer containing polymer which has a constitutional unit expressed with the above-mentioned general formula (1) and (2) is saturated polymer, in addition to gas cover nature or moisture cover nature, it is excellent in respect of heat resistance, or transparency and also stability.

[0053]As for a cyclic olefin copolymer used for the 3rd layer, it is preferred that the glass transition temperature ( $T_g$ ) is not less than 70 \*\*, and it is more preferred that it is 80–150 \*\*. In a number average molecular weight  $\langle M_n \rangle$  which the range of the molecular weight measured by gel permeation chromatography (GPC) analysis which uses cyclohexane as a solvent, it is preferred that it is 10,000–100,000, and it is more preferred that it is 20,000–50,000. When saturating an unsaturated bond which remains in a chain of the copolymer concerned by hydrogenation, the hydrogenation rate is set up not less than 95% preferably not less than 90% become not less than 99% preferably especially.

[0054]The above-mentioned cyclic olefin copolymer may be independently used for the 3rd layer, and two or more sorts may be mixed and used for it. Even if of the same kind, it is also possible to blend and use that from which a molecular weight differs. As for a rate of thickness of the 3rd layer, it is preferred to consider it as 3 to 15% to thickness of the whole multilayer film. If a rate of thickness of the 3rd layer is less than a mentioned range, gas and moisture cover nature of a multilayer film and a container using it will become insufficient. On the contrary, if a mentioned range is exceeded, the pliability of a multilayer film and a container using it will be spoiled.

[0055][The 4th layer] The 4th layer in a multilayer film of this invention is urged to raise pliability, shock resistance, and seal strength, without spoiling gas and moisture cover nature of a multilayer film in addition to making good adhesion with the 3rd above-mentioned layer and the 5th layer mentioned later. So, to resin which constitutes the 4th layer in a multilayer film of this invention.

(1) Density 0.860 manufactured using a metallocene catalyst – straight-chain-shape super-low density ethylene and an alpha olefin copolymer of 0.920 g/cm<sup>3</sup> (Metallocene-VLDPE), Or density 0.860 manufactured using (2) metallocene catalysts – straight-chain-shape super-low density ethylene and an alpha olefin copolymer of 0.920 g/cm<sup>3</sup> (Metallocene-VLDPE), Resin which mixes high density polyethylene (HDPE) of density 0.955 – 0.970 g/cm<sup>3</sup> so that a content ratio of the

HDPE concerned may become 10 or less % of the weight of the whole is used.

[0056] This resin is the same as that of the 2nd layer in the 1st multilayer film of this invention. Although the 4th layer in a multilayer film of this invention turns into the 2nd layer from an innermost layer when a multilayer film of this invention is applied to containers, such as a liquid medicine container, and located inside [ excellent in gas and moisture cover nature ] the 3rd layer, From a viewpoint of reinforcing the 3rd-layer function, sufficient gas and moisture cover nature are called for. Therefore, it is called for that not Ziegler-VLDPE but Metallocen-VLDPE is used for VLDPE used for the 4th layer.

[0057] A problem when density of Metallocen-VLDPE separates from a mentioned range, The more desirable range of density, an example, a kind of alpha olefin, an optimum range of a melt flow rate (MFR), About the mixing ratio of HDPE in inside of mixed resin which consists of Metallocen-VLDPE (and de-PE) and HDPE, it is the same as that of what was shown in the 2nd-layer explanation in the 1st multilayer film. On the other hand, rates of thickness of the 4th layer in a multilayer film of this invention differ in the 2nd layer in said 1st multilayer film, and considering it as 35 to 65% to thickness of the whole multilayer film is called for. That is, generally enlarging the rate compared with the 2nd layer is called for. Thereby, sufficient pliability and shock resistance for a multilayer film can be given.

[0058] If a rate of thickness of the 4th layer is less than a mentioned range, the pliability of a multilayer film will fall. On the contrary, if a mentioned range is exceeded, a problem on which the heat resistance of a multilayer film falls to, or an incidence rate of a pinhole in a heat seal part goes up on the contrary will arise.

[The 5th layer] The 5th layer in a multilayer film of this invention turning into an innermost layer of a container of this invention, and excelling in sealing nature and blocking resistance is called for.

[0059] So, density 0.930 - straight-chain-shape ethylene and an alpha olefin copolymer of 0.950 g/cm<sup>3</sup> (L-PE) are used for resin which constitutes the 5th layer in a multilayer film of this invention. This resin is the same as that of the 1st layer in the 1st multilayer film of this invention. About a problem when density of straight-chain-shape ethylene and an alpha olefin copolymer (L-PE) separates from a mentioned range, the more desirable range of density, an example, a kind of alpha olefin, and an optimum range of a melt flow rate (MFR), it is the same as that of what was shown in the 1st-layer explanation.

[0060] As for a rate of thickness of the 5th layer, it is preferred to consider it as 3 to 15% to thickness of the whole multilayer film. When a rate of thickness of the 5th layer is less than a mentioned range, the sealing nature of a multilayer film falls and there is a possibility that appearance of a container may deteriorate. On the contrary, even if it thickens across a mentioned range, there is no big change in sealing nature or blocking resistance, and there is a possibility that the pliability of a multilayer film may fall on the contrary. As for especially a rate of thickness of the 5th layer, it is preferred also in a mentioned range that it is 5 to 10%.

[0061] [A manufacturing method of a multilayer film] Next, a manufacturing method of a multilayer film of this invention is explained. In order to manufacture a multilayer film of this invention, it is usable in a water cooling type or air cooling co-extrusion tubular film process, co-extrusion T-die method, dry lamination process, and extrusion lamination process etc., but. It is preferred to use a water-cooled co-extrusion tubular film process and a co-extrusion T-die method from points, such as performance especially transparency, economical efficiency, and health nature.

[0062] Also in which method, although it is necessary to carry out at temperature which resin of each class fuses, if temperature is raised too much, some resin will cause heat deterioration, and fear of degradation by a degradation thing arises. Therefore, as for temperature conditions at the time of manufacturing a multilayer film of this invention, it is usually preferably desirable to consider it as 170-200 \*\* 150-250 \*\*. Generally, although thickness of this invention film manufactured by the above is 200-300 micrometers preferably, according to the purpose of use etc., it can fluctuate suitably, and it holds 100-300 micrometers of intensity sufficient also by thickness which is about 80 micrometers.

[0063] [An embodiment of a container] Next, it explains, referring to for a container of this invention drawing 1 in which the one embodiment is shown. Drawing 1 is a front view showing an example of a medical container (infusion solution bag). The medical container 10 cuts out two multilayer films of above-mentioned this invention by a usual method, piles up each 5th layer as a inner layer, heat seals the periphery 22, and is manufactured by attaching the mouth member 20 by

heat sealing or other means further.

[0064]After carrying out the 5th layer of a multilayer film inside and fabricating to tube shape, the container 10 may be fabricated by heat sealing the periphery 22. Here, in the case of a film which can adopt a 130–200 \*\* temperature requirement, for example, has the thickness which is about 250 micrometers as conditions for heat sealing of a multilayer film, a seal can be carried out in short time of about 0.5 – 6 seconds in the aforementioned temperature requirement. It is preferred to use for the mouth member 20 resin excellent in welding nature with the 5th layer in a multilayer film of this invention, for example, a thing fabricated with polyethylene. What is necessary is just to heat in the range for about 0.5 to 5 seconds at about 140–170 \*\* as conditions for heat sealing at the time of making the mouth member 20 into a product made from polyethylene with a melting point of about 120–130 \*\*, after carrying out preheating of the mouth member for several seconds.

[0065]

[Example]Hereafter, an example and a comparative example are given and this invention is explained.

[Manufacture of a multilayer film]

Examples 1–5 and the comparative example 1 – resin A–G of 3 following were used, and the multilayer film of five layer systems was fabricated with the water-cooled co-extrusion tubular film process. It is as the lamination of the multilayer film in each example and a comparative example and the thickness of each class being shown in the following table 1.

[0066](Used resin)

Resin A: Ziegler catalyst straight-chain-shape ethylene and 1-butene copolymer (L-PE) [Mitsui Chemicals, Inc. make and density  $0.940\text{g/cm}^3$ , MFR $2.1\text{g}/10$  minutes (190 \*\*), a trade name "ULTZEX 4020B"] The 1st layer or the object for the 5th layer in the 1st multilayer film concerning -- this invention, the resin B1 for the 5th layer in the 2nd multilayer film: Metallocene catalyst straight-chain-shape super-low density ethylene and 1-hexene copolymer (Metallocene-VLDPE) [Mitsui Chemicals, Inc. make and density  $0.901\text{g/cm}^3$ , MFR $1.5\text{g}/10$  minutes (190 \*\*), a trade name "Evolue"] the object for the -- 4th layer (1) in the 2nd layer (1) or the object for the 4th layer (1) in the 1st multilayer film, and the 2nd multilayer film -- resin B-2:above-mentioned resin B1 (Metallocene-VLDPE) 95 % of the weight and high density polyethylene (HDPE) [Mitsui Chemicals, Inc. make and density  $0.965\text{g/cm}^3$ , MFR $15\text{g}/10$  minutes (190 \*\*), a trade name "high ZEKKUSU"] Resin C for the mixed-resin -- the 4th layer (2) in the 2nd layer (2) or the object for the 4th layer (2) in the 1st multilayer film, and the 2nd multilayer film with 5 % of the weight: Ethylene tetracyclo dodecen copolymer [The Mitsui Chemicals, Inc. make, specific gravity 1.02, MFR $40\text{g}/10$  minutes (190 \*\*), glass-transition-temperature (Tg) $80$  \*\*, a trade name "Appel 6509"] Resin D for the 3rd layer in the -- the 1st [ and ] 2nd multilayer films: Nylon 6 (Ny) [The Toray Industries, Inc. make, a trade name "Amilan"] Resin E for the 1st layer in the -- the 2nd multilayer film: Ziegler catalyst straight-chain-shape super-low density ethylene and 1-butene copolymer (Ziegler-VLDPE) [Mitsui Chemicals, Inc. make and density  $0.885\text{g/cm}^3$ , MFR $15\text{g}/10$  minutes (190 \*\*), a trade name "TAFUMA"]

Resin E1: The above-mentioned resin E(Ziegler-VLDPE) 50 % of the weight and maleic anhydride graft modified polyethylene [The Mitsui Chemicals, Inc. make, a trade name "ADOMA"] 45 % of the weight and HDPE [The above-mentioned trade name "high ZEKKUSU"] Resin E2 for the mixed-resin -- the 2nd layer in the 2nd multilayer film (2) with 5 % of the weight: The above-mentioned resin B1 (Metallocene-VLDPE) 50 % of the weight and maleic anhydride graft modified polyethylene [The above-mentioned trade name "ADOMA"] 45 % of the weight and HDPE [The above-mentioned trade name "high ZEKKUSU"] Resin F for 2nd layer (2) in the mixed-resin -- the 2nd multilayer film with 5 % of the weight: Straight-chain-shape ethylene and 1-butene copolymer (L-PE) [Mitsui Chemicals, Inc. make and density  $0.930\text{g/cm}^3$ , MFR $2.1\text{g}/10$  minutes (190 \*\*), a trade name "ULTZEX 2030B"]

Resin G: The above-mentioned resin E(Ziegler-VLDPE) 20 % of the weight, the above-mentioned resin F(L-PE) 75 % of the weight, and HDPE [The above-mentioned trade name "high ZEKKUSU"] "COC" among the following table 1 which is mixed resin with 5 % of the weight a cyclic olefin copolymer (an example and a comparative example ethylene tetracyclo dodecen copolymer), "de-PE" shows unsaturated-carboxylic-acid denaturation polyolefine (an example and a comparative

example maleic anhydride graft modified polyethylene), respectively.

[0067]

[Table 1]

上段: 樹脂の種類, 中段: 層の厚み, 下段: 厚みの割合

	第1層	第2層	第3層	第4層	第5層
実施例 1	A (L-PE) 15 $\mu$ m 6.8%	B1 *1 85 $\mu$ m 38.6%	C (COC) 20 $\mu$ m 9.1%	B1 *1 85 $\mu$ m 38.6%	A (L-PE) 15 $\mu$ m 6.8%
実施例 2	A (L-PE) 15 $\mu$ m 6.8%	B2 *2 85 $\mu$ m 38.6%	C (COC) 20 $\mu$ m 9.1%	B2 *2 85 $\mu$ m 38.6%	A (L-PE) 15 $\mu$ m 6.8%
実施例 3	A (L-PE) 30 $\mu$ m 13.6%	B2 *2 85 $\mu$ m 29.5%	C (COC) 20 $\mu$ m 9.1%	B2 *2 90 $\mu$ m 40.9%	A (L-PE) 15 $\mu$ m 6.8%
実施例 4	D (Ny) 30 $\mu$ m 13.6%	E1 *4 40 $\mu$ m 18.2%	C (COC) 10 $\mu$ m 4.5%	B2 *2 125 $\mu$ m 58.8%	A (L-PE) 15 $\mu$ m 6.8%
実施例 5	D (Ny) 30 $\mu$ m 13.6%	E2 *5 40 $\mu$ m 18.2%	C (COC) 10 $\mu$ m 4.5%	B2 *2 125 $\mu$ m 58.8%	A (L-PE) 15 $\mu$ m 6.8%
比較例 1	A (L-PE) 15 $\mu$ m 6.8%	G *6 85 $\mu$ m 38.6%	F (L-PE) 20 $\mu$ m 9.1%	G *6 85 $\mu$ m 38.6%	A (L-PE) 15 $\mu$ m 6.8%
比較例 2	A (L-PE) 15 $\mu$ m 6.8%	E1 *4 85 $\mu$ m 38.6%	D (Ny) 20 $\mu$ m 9.1%	E1 *4 85 $\mu$ m 38.6%	A (L-PE) 15 $\mu$ m 6.8%
比較例 3	A (L-PE) 15 $\mu$ m 6.8%	E *3 85 $\mu$ m 38.6%	C (COC) 20 $\mu$ m 9.1%	E *3 85 $\mu$ m 38.6%	A (L-PE) 15 $\mu$ m 6.8%

\*1: B1 (Metallocene-VLDPE)

\*2: B2 (Metallocene-VLDPE + HDPE)

\*3: E (Ziegler-VLDPE)

\*4: E1 (Ziegler-VLDPE + de-PE + HDPE)

\*5: E2 (Ziegler-VLDPE + de-PE + HDPE)

\*6: G (Ziegler-VLDPE + L-PE + HDPE)

[0068] Examples 1, 2, and 3 correspond to the 1st multilayer film of this invention so that more clearly than Table 1. Examples 4 and 5 correspond to the 2nd multilayer film of this invention. On the other hand, the comparative example 1 has few content ratios of Metallocene-VLDPE in the inside of the resin (resin G) which constitutes the 2nd layer and the 4th layer, The resin which is mixed with the Metallocene-VLDPE concerned and used is not unsaturated-carboxylic-acid denaturation polyolefine (de-PE), And since the resin (resin F) which constitutes the 3rd layer is not a cyclic olefin copolymer (COC), it does not correspond to the multilayer film of this invention. Since the resin (resin F) which constitutes the 3rd layer is not a cyclic olefin copolymer but aliphatic polyamide resin, the comparative example 2 does not correspond to the multilayer film of this invention. Although the resin (resin E) which constitutes the 2nd layer and the 4th layer is straight-chain-shape super-low density ethylene and an alpha olefin copolymer (VLDPE), the comparative example 3, Since it is not Metallocene-PE but Ziegler-VLDPE, it does not correspond to the multilayer film of this invention.

[0069][Manufacture of a container] Next, 136 mm in width and the 270-mm infusion solution bag 10 in height as shown in drawing 1 were manufactured using the multilayer film obtained by Examples 1-5 and the comparative examples 1-3. Heat sealing of the edge part at the time of fabricating this infusion solution bag 10 was performed for 4.5 seconds at 155 \*\*, and the seal of the mouth member 20 was performed for 3 seconds at 140-150 \*\*. Restoration seal of the 500-cc distilled water was carried out at the infusion solution bag 10, and the capacity of the head space was adjusted so that it might be set to 50 cc.

[0070][System performance testing of a container] About the infusion solution bag 10 obtained using the multilayer film of Examples 1-5 and the comparative examples 1-3, the evaluation test of the various characteristics was done in accordance with the following methods.

(a) Heat resistance : seal restoration of the 500-cc distilled water was carried out, and to the infusion solution bag 10 adjusted to 50 cc, the head space performed autoclave sterilization processing for 40 minutes at 110 \*\*, and observed the existence of modification of the infusion solution bag after sterilization treatment, bag tearing, and a seal leak visually.

[0071](b) Transparency : the light transmittance (%) in the wavelength of 450 nm after the sterilization treatment of the infusion solution bag 10 was measured.

(c) Shock resistance : after refrigerating the infusion solution bag 10 at 4 \*\*, the container was dropped from a height of 1.2 m 5 times each from three directions, and the bag tearing of an infusion solution bag and the existence of the seal leak were observed visually.

(d) Head space increase of stock : after neglecting the infusion solution bag 10 for ten days by 60 \*\* and 10%RH (equivalent [ for two years ] to neglect at a room temperature), the increase of stock of the head space was measured.

[0072](e) Moisture decrement : after neglecting the infusion solution bag 10 for ten days by 60 \*\* and 10%RH, the decrement of the moisture in a container was calculated by measuring change of mass.

The above test result is shown in Table 1. In heat-resistant and shock-proof evaluation, as for A+, dramatically, fitness and A show fitness (it is suitable for practical use), B shows a defect (practically unsuitable), and C shows a defect a little.

[0073]

[Table 2]

	耐熱性	耐衝撃性	透明性 (%)	ヘッド スペース 増加量(mL)	水分 減少量 (mg)
実施例 1	A+	A+	86.5	20	4
実施例 2	A+	A+	85.6	20	4
実施例 3	A+	A+	85.3	20	4
実施例 4	A+	A+	84.9	10	5
実施例 5	A+	A+	85.0	10	5
比較例 1	A+	A+	85.8	200	4
比較例 2	A+	A+	86.1	15	11
比較例 3	B	C	86.7	20	4

[0074]It turned out that the container (infusion solution bag) of Examples 1-5 is excellent in each characteristic of heat resistance, shock resistance, and transparency, and also bulging of the bag by invasion of air and the problem of reduction of the content fluid by moisture penetration are fully controlled so that more clearly than the result of Table 2. On the other hand, the infusion solution bag of the comparative example 1 has remarkable bulging of the bag by invasion of air, although the characteristic of the bag itself is excellent. Since an interlayer is nylon, the infusion solution bag of the comparative example 2 has a large downward tendency of content fluid. Since ultra low density polyethylene of the Ziegler catalyst is used for the infusion solution bag of the comparative example 3 as adhering resin, shock resistance is falling.

What the pinhole has generated in the seal part of a mouth member after sterilization was seen, and many damage goods in a seal part arose in the drop test.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original  
precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a front view showing one embodiment of the container of this invention.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-301796  
(P2002-301796A)

(43) 公開日 平成14年10月15日 (2002. 10. 15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
B 3 2 B 27/32	1 0 3	B 3 2 B 27/32	E 3 E 0 8 6
A 6 1 J 1/10		27/00	1 0 3 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/00		27/34	A 4 J 0 0 2
27/34		B 6 5 D 65/40	A
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-106328 (P2001-106328)

(22) 出願日 平成13年4月4日 (2001. 4. 4)

(71) 出願人 000149435  
株式会社大塚製薬工場  
徳島県鳴門市撫養町立岩字芥原115  
(72) 発明者 小畠 秀樹  
徳島県鳴門市瀬戸町明神字下本城208-16  
(72) 発明者 岡 実  
徳島県板野郡北島町江尻字松堂27の4  
(72) 発明者 前崎 義樹  
徳島県板野郡北島町新喜来字二分1の59  
(74) 代理人 100075155  
弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層フィルムおよびそれを用いた容器

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、強度、シール性、透明性、柔軟性、ガス・水分透過性等に優れた多層フィルムと、薬液等の長期保存時における膨れ上がり、内容液の経時的減少、破袋等が生じるのを十分に抑制した容器とを提供する。

【解決手段】 本発明の多層フィルムは、5層からなり、第1層が中・高密度の直鎖状エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体または脂肪族ポリアミド樹脂、第2層が直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を主成分とし、これに不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン等を混合してなる樹脂、第3層が環状オレフィン共重合体、第4層がメタロセン触媒を用いて製造された直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を主成分とし、これに不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン等を混合してなる樹脂、第5層が中・高密度の直鎖状エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる。本発明の容器は、上記多層フィルムの第1層を外層とし、第5層を内層とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】5 層からなる多層フィルムであって、  
第 1 層および第 5 層が密度  $0.930 \sim 0.950 \text{ g/cm}^3$  の直鎖状エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなり、

第 2 層および第 4 層が、(1) メタロセン触媒を用いて製造された密度  $0.860 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$  の直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体単独、または、(2) メタロセン触媒を用いて製造された密度  $0.860 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$  の直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と、密度  $0.955 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$  の高密度ポリエチレンとを、当該高密度ポリエチレンの含有割合が全体の 10 重量%以下となるように混合してなる樹脂からなり、かつ、  
第 3 層が環状オレフィン共重合体からなる多層フィルム。

【請求項 2】5 層からなる多層フィルムであって、  
第 1 層が脂肪族ポリアミド樹脂からなり、  
第 2 層が、(1) 密度  $0.860 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$  の直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 70～30 重量%と、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン 30～70 重量%との混合樹脂、または、(2) 密度  $0.860 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$  の直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンと、密度  $0.955 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$  の高密度ポリエチレンとを、前記直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と前記不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンとの含有割合が重量比で 70：30～30：70 となるようにかつ前記高密度ポリエチレンの含有割合が全体の 10 重量%以下となるように混合してなる樹脂からなり、

第 3 層が環状オレフィン共重合体からなり、  
第 4 層が、(1) メタロセン触媒を用いて製造された密度  $0.860 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$  の直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体単独、または、(2) メタロセン触媒を用いて製造された密度  $0.860 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$  の直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と、密度  $0.955 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$  の高密度ポリエチレンとを、当該高密度ポリエチレンの含有割合が全体の 10 重量%以下となるように混合してなる樹脂からなり、かつ、  
第 5 層が密度  $0.930 \sim 0.950 \text{ g/cm}^3$  の直鎖状エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる多層フィルム。

【請求項 3】環状オレフィン共重合体が、エチレンと環状オレフィンとの共重合体の水素添加物である請求項 1 または 2 記載の多層フィルム。

【請求項 4】各層の厚みの割合が、フィルム全体の厚みに対して、

第 1 層：5～20%、

第 2 層：10～40%、

第 3 層：3～15%、

第 4 層：35～65%、

第 5 層：3～15%

である請求項 1～3 のいずれかに記載の多層フィルム。

【請求項 5】フィルム全体の厚みが  $100 \sim 300 \mu\text{m}$  である請求項 1～4 のいずれかに記載の多層フィルム。

【請求項 6】請求項 1～5 のいずれかに記載の多層フィルムを用いた容器であって、当該多層フィルムの第 1 層を外層とし、第 5 層を内層とする容器。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は多層フィルムおよびそれを用いて成形された容器に関し、より詳しくは、医療の分野において、特に薬液や血液等の収容用材料として好適な多層フィルムおよび容器に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、輸液バッグ、薬液容器等の、医療用の可撓性プラスチック容器には、透明性、柔軟性、安全性等に優れたポリエチレンが広く用いられている。また、近年、プラスチック容器の性能向上を目的として、多種のポリエチレン系樹脂からなる多層フィルムを用いて可撓性プラスチック容器に使用することが試みられている（特開昭 62-64363 号公報、特開昭 63-248633 号公報、特開平 3-277365 号公報、特開平 4-266759 号公報等）。これらの公報に開示の多層フィルムは、いずれも密度、分子鎖の形状、ポリマーの組成等が異なるポリエチレン系樹脂または共重合体を積層したものである。

【0003】ところが、上記の可撓性プラスチック容器は、いずれも耐熱性、フィルムの引張強度、シール強度、耐ブロッキング性等が低いという問題があり、滅菌処理等の加熱後にフィルムの透明性や柔軟性が低下し易いという問題もあった。しかも、ポリエチレン系樹脂はガス透過性を有する樹脂であることから、輸液等が密封された容器を長期間保存すると容器内に空気が侵入して膨れ上がってしまう。その結果、見栄えが悪くなったり、保存スペースの増加によって取扱性が低下したり、液量を表示する目盛りがずれるといった問題を招いていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一方、特開昭 60-55958 号公報には、可撓性プラスチック容器のガス透過性を抑制する目的で、ポリエチレン系樹脂からなる多層フィルムの中間層にナイロンからなる層を設けることが提案されている。しかしながら、上記公報に開示の輸液バッグは柔軟性に乏しいこと、ヒートシール温度を上げられないことから輸液バッグの製造効率が低くなること、フィルムの透明性が低いこと等の問題があった。

【0005】さらに、ナイロンは水分透過性が大きいので

で、輸液バッグを長期間に亘って保存することにより水分が減少して、内容液の濃度が上昇する問題があり、これに伴って輸液バッグ内の成分に結晶の析出や劣化等を生じるおそれがあった。これに対し、可撓性プラスチック容器のガス遮蔽性（ガスバリア性）と、水分遮蔽性（水分バリア性）をとともに向上させる目的で、環状ポリオレフィンを用いた多層構造物が提案されている。特に、ポリオレフィンとの多層構成を示したものとして、下記(a)～(d)の先行技術文献を例示することができる。

【0006】(a) 環状ポリオレフィンとしての飽和ノルボルネン系ポリマーからなる層を設けた多層容器（特開平4-276253号公報）

(b) ノルボルネン系樹脂等の非晶質ポリオレフィン（環状ポリオレフィン）からなる層を設けた多層シート（特開平6-255053号公報）

(c) 環状ポリオレフィン成分を含むポリオレフィン樹脂層を、ポリオレフィン層で挟んでなる多層シート（特開平7-266517号公報）

(d) 線状オレフィン系樹脂からなる内外層と、環状ポリオレフィン系共重合体からなる中間層とを、線状超低密度ポリエチレン類からなる接着樹脂層を介して積層した多層容器（特開平10-59345号公報）

ところが、上記(a)～(d)の公報に記載されている多層構造物を輸液バッグのような比較的薄いフィルムからなるものに適用した場合には、当該用途に応じたガスおよび水分遮蔽性を得る上で、環状ポリオレフィンの層を厚くする必要が生じる。その結果、フィルムが硬くかつ脆くなる問題が生じる。特に、上記(d)の公報に開示の多層容器は、接着樹脂層として耐衝撃性と水分遮蔽性の低い線状超低密度ポリエチレン類が用いられていることから、柔軟性、耐衝撃性、ガス遮蔽性および水分遮蔽性のいずれも満足する輸液バッグを得るのは困難である。

【0007】そこで本発明の目的は、耐熱性、耐ブロッキング性、強度、シール性、透明性、耐衝撃性および柔軟性の各特性に優れ、ヒートシール時のピンホールの発生や加熱による透明性の低下が防止されており、しかもガス透過性や水分透過性の低い多層フィルムを得ることと、医療用として安全であり、薬液等を長期間保存したときの空気の侵入による膨れ上がりや内容液の経時的減少等を十分に抑制した容器とを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段および発明の効果】上記課題を解決するための本発明に係る第1の多層フィルムは、5層からなる多層フィルムであって、第1層および第5層が密度0.930～0.950 g/cm<sup>3</sup>の直鎖状エチレン・α-オレフィン共重合体からなり、第2層および第4層が、(1)メタロセン触媒を用いて製造された密度0.860～0.920 g/cm<sup>3</sup>の直鎖状超低密度エチレン・α-オレフィン共重合体単独、または、

(2)メタロセン触媒を用いて製造された密度0.860～0.920 g/cm<sup>3</sup>の直鎖状超低密度エチレン・α-オレフィン共重合体と、密度0.955～0.970 g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレンとを、当該高密度ポリエチレンの含有割合が全体の10重量%以下となるように混合してなる樹脂からなり、かつ、第3層が環状オレフィン共重合体からなることを特徴とする。

【0009】また、上記課題を解決するための本発明に係る第2の多層フィルムは、5層からなる多層フィルムであって、第1層が脂肪族ポリアミド樹脂からなり、第2層が、(1)密度0.860～0.920 g/cm<sup>3</sup>の直鎖状超低密度エチレン・α-オレフィン共重合体70～30重量%と、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン30～70重量%との混合樹脂、または、(2)密度0.860～0.920 g/cm<sup>3</sup>の直鎖状超低密度エチレン・α-オレフィン共重合体と、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンと、密度0.955～0.970 g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレンとを、前記直鎖状超低密度エチレン・α-オレフィン共重合体と前記不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンとの含有割合が重量比で70:30～30:70となるようにかつ前記高密度ポリエチレンの含有割合が全体の10重量%以下となるように混合してなる樹脂からなり、第3層が環状オレフィン共重合体からなり、第4層が、(1)メタロセン触媒を用いて製造された密度0.860～0.920 g/cm<sup>3</sup>の直鎖状超低密度エチレン・α-オレフィン共重合体単独、または、(2)メタロセン触媒を用いて製造された密度0.860～0.920 g/cm<sup>3</sup>の直鎖状超低密度エチレン・α-オレフィン共重合体と、密度0.955～0.970 g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレンとを、当該高密度ポリエチレンの含有割合が全体の10重量%以下となるように混合してなる樹脂からなり、かつ、第5層が密度0.930～0.950 g/cm<sup>3</sup>の直鎖状エチレン・α-オレフィン共重合体からなることを特徴とする。

【0010】ところで本出願人は、先に、第1層（最外層）および第5層（最内層）が中密度（密度0.925～0.950 g/cm<sup>3</sup>程度）のエチレン・α-オレフィン共重合体で、第2および第4層が低密度（0.920 g/cm<sup>3</sup>以下）のエチレン・α-オレフィン共重合体で、第3層が中密度（0.925～0.950 g/cm<sup>3</sup>）のエチレン・α-オレフィン共重合体である多層フィルムと、当該多層フィルムを用いた容器とを提案している（特開平7-96589号公報）。かかる容器は、耐熱性、耐ブロッキング性、引張強度、柔軟性、透明性、シール性等が極めて優れており、滅菌処理等の加熱後における透明性や柔軟性の低下を十分に抑制できるものとして、近年広く用いられている。

【0011】しかしながら、上記公報に開示の多層フィルムは、フィルム全体がガス透過性を有するものであるため、輸液等を密封した状態で長期間保存したときに容

10

20

30

40

50

器が膨れ上がるという問題が解決されていない。これに対し、本発明に係る第1および第2の多層フィルムは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする点では共通するが、第3層に環状オレフィン共重合体を配していること、および第4層にメタロセン触媒を用いて製造された直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を配していることに、上記公報の多層フィルムとの相違点ならびに本発明の特徴点を有している。

【0012】ここで、第4層に上記特定の樹脂からなる層を配し、さらにその厚みを全体の35~65%とすることによって、第3層と第5層との接着性を維持しつつ、多層フィルム全体の柔軟性、強度、耐衝撃性、ガス遮蔽性および水分遮蔽性を良好なものとすることができる。また、容器の最外層となる第1層に高密度のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体または脂肪族ポリアミド樹脂からなる層を配することによって、容器外表面の強度を十分なものとすることができる。

【0013】しかも、中間層である第3層にガス遮蔽性に優れた環状オレフィン共重合体からなる層を配することによって、当該本発明の多層フィルムからなる容器内に輸液等を密封した状態で長期間保存した場合であっても、空気の侵入に伴う容器の膨れ上がりを十分に防止することができる。従って、上記本発明に係る第1および第2の多層フィルムによれば、特開平7-96589号公報に開示の多層フィルムが有する、優れた耐熱性、耐ブロッキング性、引張強度、シール性、透明性および柔軟性の各特性、ならびにヒートシール時のピンホールの発生や加熱による透明性の低下が防止されているという特性を維持しつつ、優れたガスおよび水分遮蔽性と、各層間の良好な接着性を実現することができる。

【0014】上記本発明に係る第1および第2の多層フィルムは、上記の各特性、とりわけ輸液バッグ、血液バッグ等の医療用材料の用途において好適に用いられる。上記本発明に係る第1および第2の多層フィルムにおいて、第3層を構成する環状オレフィン共重合体は、エチレンと環状オレフィンとの共重合体の水素添加物であるのが好ましい。この場合、多層フィルムの耐熱性、透明性、耐劣化性、水分遮蔽性およびガス遮蔽性を向上させる効果がより一層高いものとなる。

【0015】上記第1および第2の多層フィルムにおいて、各層の厚みの割合は、フィルム全体の厚みに対して、第1層が5~20%、第2層が10~40%、第3層が3~15%、第4層が35~65%、第5層が3~15%であるのが好適である。各層の厚みを上記のように設定することにより、耐熱性、耐ブロッキング性、強度、シール性、ヒートシール時における耐ピンホール性、透明性、加熱時における耐白濁性、柔軟性、ガス遮蔽性および水分遮蔽性の各特性をバランスよく発揮することができる。

【0016】また、フィルム全体の厚みは、輸液バ

グ、薬液容器等の、医療用の可撓性プラスチック容器に用いるという観点から、100~300 $\mu$ mであるのが好ましい。本発明に係る容器は、上記本発明の多層フィルムを用いたものであって、当該多層フィルムの第1層を外層とし、第5層を内層とするものである。上記本発明の容器によれば、透明性、柔軟性、耐熱性等の基本的な性質を損なうことなく容器内への空気の侵入を防止することができ、容器が膨れ上がることに伴う見栄えの低下、内容液の劣化、保存スペースの増加による取扱性の低下といった問題を解決することができる。

【0017】上記本発明の容器は、輸液バッグ、血液バッグ等の医療用容器の分野において好適に用いられる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の多層フィルムおよびそれを用いた容器について詳細に説明する。なお、本発明において規定した物性値はいずれもThe American Society for Testing and Materials (ASTM)の規定に基づいたものであって、密度はASTM D1505、メルトフローレート(MFR)はASTM D1238、融点はASTM D2117に準じて測定したものである。

【0019】まず、本発明の多層フィルムの各層に使用される樹脂、共重合体およびエラストマーについて説明する。

【第1層】本発明の多層フィルムにおける第1層は本発明の容器の最外層になるものであることから、機械的強度(とりわけ引張強度)と耐熱性とに優れていることが求められる。

【0020】そこで、本発明の多層フィルムにおける第1層を構成する樹脂には、(I)密度0.930~0.950g/cm<sup>3</sup>の直鎖状エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(L-PE)、または、(II)脂肪族ポリアミド樹脂が用いられる。第1層に上記(I)の共重合体(L-PE)を用いる場合は、本発明に係る第1の多層フィルムが得られ、上記(II)の脂肪族ポリアミド樹脂を用いる場合は、本発明に係る第2の多層フィルムが得られる。

【0021】第1層の特性として、ヒートシール温度を下げるのができない場合等には上記(I)の共重合体を用いるのが好ましく、ガス遮蔽性や強度を重視する場合には上記(II)の脂肪族ポリアミド樹脂を用いるのが好ましい。なお、上記(I)の場合であっても、後述するように、第2層の樹脂に特定のものを用いることによって、そのガス遮蔽性をより一層優れたものにすることが可能である。上記(I)の、密度が0.930~0.950g/cm<sup>3</sup>である(中・高密度領域にある)直鎖状エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(L-PE)としては、これに限定されるものではないが、医療用容器の樹脂素材として汎用されている、チーグラ触媒を用いて低圧重合法により製造される直鎖状のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が挙げられる。

【0022】第1層に使用する直鎖状エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(L-PE)の密度が上記範囲を下回ると、ブロッキングや耐熱性低下のおそれがある。一方、密度が上記範囲を超えると、透明性低下のおそれがある。前記共重合体の密度は、上記範囲の中でも特に0.935~0.945 g/cm<sup>3</sup>であるのが好ましく、0.940 g/cm<sup>3</sup>程度であるのがより好ましい。また、第1層に使用する直鎖状エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(L-PE)は、そのメルトフローレート(MFR)が1.5~2.5 g/10分(190℃)であるのが好ましく、融点は120~130℃であるのが好ましい。MFRや融点が前記範囲を満足する場合は、第1層の機械的強度や耐熱性をより一層優れたものにすることができる。

【0023】前記共重合体における $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等の炭素数が3~12の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。上記(I)の共重合体の具体例としては、三井化学(株)製のチーグラ系直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体〔商品名「ウルトゼックス4020B」、密度0.940 g/cm<sup>3</sup>、MFR2.1 g/10分(190℃)〕、住友化学(株)製の商品名「スミカセン」、出光石油化学(株)製の商品名「モアテック」等が挙げられる。

【0024】一方、上記(II)の脂肪族ポリアミド樹脂としては、例えばナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン12、ナイロン6・12等のナイロン樹脂(Ny)などが挙げられる。中でも、高圧蒸気滅菌や熱水滅菌等の高温滅菌時に軽い分解等による劣化が起こりにくいナイロン6またはナイロン12が用いられる。また、第1層をナイロン6とナイロン12との2層構造としてもよい。上記(II)の脂肪族ポリアミド樹脂の具体例としては、東レ(株)製のナイロン6(商品名「アミラン」)、三菱化学(株)製のナイロン6(商品名「NOVAMID」)等が挙げられる。

【0025】第1層の厚みの割合は、多層フィルム全体の厚みに対して5~20%とするのが好ましい。第1層の厚みの割合が上記範囲を下回ると、多層フィルムや容器の機械的強度や耐熱性が不十分になるおそれがある。一方、上記範囲を超えて厚くしても機械的強度や耐熱性に大きな変化はなく、逆に多層フィルムの柔軟性が低下するおそれがある。第1層の厚みの割合は、上記範囲の中でも特に、5~15%であるのが好ましい。

【0026】〔第2層〕本発明の多層フィルムにおける第2層には、耐衝撃性、ガスおよび水分遮蔽性や耐熱性を損なうことなく多層フィルムに優れた柔軟性を付与することと、第1層(容器の最外層)と、後述する環状オレフィン共重合体からなる第3層(容器の中間層)との

接着を良好なものとすること、が要求される。そこで、本発明の多層フィルムにおける第2層を構成する樹脂は、前述の第1層を構成する樹脂に応じて設定される。

【0027】第1層に前記(I)のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を用いる場合、すなわち本発明に係る第1の多層フィルムを製造する場合には、(1)メタロセン触媒を用いて製造された密度0.860~0.920 g/cm<sup>3</sup>の直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(Metallocene-VLDPE)、または、(2)メタロセン触媒を用いて製造された密度0.860~0.920 g/cm<sup>3</sup>の直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(Metallocene-VLDPE)と、密度0.955~0.970 g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン(HDPE)とを、当該HDPEの含有割合が全体の10重量%以下となるように混合してなる樹脂が用いられる。

【0028】一方、第1層に前記(II)の脂肪族ポリアミド樹脂を用いる場合、すなわち本発明に係る第2の多層フィルムを製造する場合には、(1)密度0.860~0.920 g/cm<sup>3</sup>の直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(VLDPE)30~70重量%と、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン(de-PE)70~30重量%との混合樹脂、または、(2)密度0.860~0.920 g/cm<sup>3</sup>の直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(VLDPE)と、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン(de-PE)と、密度0.955~0.970 g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン(HDPE)とを、前記VLDPEと前記de-PEとの含有割合が重量比で30:70~70:30となるようにかつ前記HDPEの含有割合が全体の10重量%以下となるように混合してなる樹脂が用いられる。

【0029】(第1の多層フィルムの場合)まず、本発明の第1の多層フィルムにおける第2層について説明する。特開平10-59345号公報(前述の公報(d))に開示の多層容器では、内外層を構成するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の層と、中間層を構成する環状オレフィン樹脂の層とを接着する目的で、直鎖状超低密度ポリエチレン(VLDPE)が用いられている。

【0030】しかしながら、汎用のVLDPEはチーグラ触媒を用いて低圧重合法により製造されたもの(Ziegler-VLDPE)であって、水分遮蔽性が十分ではないという問題を有するものであることから、多層フィルム全体の水分遮蔽性を維持するために、水分およびガス遮蔽性の向上を目的とする第3層(中間層)の厚みを大きくする必要が生じる。その結果、後述するように、第3層を構成する環状オレフィン共重合体が硬くかつ脆いものであることに起因して、多層フィルム全体の柔軟性が低下する問題が生じる。

【0031】これに対し、本発明の第1の多層フィルムでは、第3層を構成する環状オレフィン共重合体からな

る層と、第1層を構成する直鎖状エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる層との接着に、メタロセン触媒を用いて製造された密度0.860~0.920 g/cm<sup>3</sup>の直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(Metallocene-VLDPE)、または当該Metallocene-VLDPEを主成分とする混合樹脂が用いられている。

【0032】ここで、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体とは、例えばジルコニウム、ハフニウム、チタン等の遷移金属と、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル等との錯体(メタロセン)を触媒として用いて製造される、エチレンと炭素数が3~12の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体をいう。本発明では、このうち直鎖状でかつ超低密度であるものが用いられる。前記Metallocene-VLDPEは、前述のZiegler-VLDPEとは異なり、それ自体がある程度の水分遮蔽性を有していることから、第3層をそれほど厚くする必要がなく、しかも多層フィルム全体の優れた柔軟性と耐衝撃性とを維持することができる。

【0033】第2層にMetallocene-VLDPEを用いた場合と、Ziegler-VLDPEを用いた場合との、多層フィルムおよびそれを用いた容器についての特性の相違については、後述する実施例1および2と比較例3との比較により明らかである。本発明の第1の多層フィルムにおいて、第2層を構成する樹脂の主成分として用いられるMetallocene-VLDPEには、その密度が0.860~0.920 g/cm<sup>3</sup>であることが求められる。Metallocene-VLDPEの密度が上記範囲を下回ると、フィルムの成袋性が低下するおそれがある。一方、密度が上記範囲を超えると、柔軟性が低下するおそれがある。前記共重合体の密度は、上記範囲の中でも特に0.890~0.915 g/cm<sup>3</sup>であるのが好ましい。

【0034】前記Metallocene-VLDPEは、そのメルトフローレート(MFR)が0.5~20 g/10分(190℃)であるのが好ましく、1~10 g/10分(190℃)であるのがより好ましい。密度が0.860~0.920 g/cm<sup>3</sup>であるMetallocene-VLDPEの具体例としては、三井化学(株)製のメタロセン系直鎖状超低密度エチレン・1-ヘキセン共重合体〔商品名「エボリュ」〕、密度0.901 g/cm<sup>3</sup>、MFR1.5 g/10分(190℃)〕等が挙げられる。

【0035】第1の多層フィルムにおける第2層を構成する樹脂には、前述のMetallocene-VLDPEを単独で用いるほか、耐熱性や強度を上げる目的で、必要に応じて密度0.955~0.970 g/cm<sup>3</sup>高密度ポリエチレン(HDPE)を混合することができる。この場合において、前記HDPEの混合割合は、

第1の多層フィルムにおける第2層を構成する混合樹脂全体の10重量%以下となるように設定される。HDPEの混合割合を前記範囲よりも多くしたとしてもフィルムの性能の向上は望めず、かえって柔軟性が低下してしまう。

【0036】ここで、前記高密度ポリエチレンとしては、エチレンのホモポリマーのほかに、炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が挙げられる。この場合、 $\alpha$ -オレフィンの含有割合は特に限定されないが、通常、0.1~5モル%の範囲で設定される。また、前記高密度ポリエチレンは、そのMFRが1~30 g/10分(190℃)であるのが好ましい。密度0.955~0.970 g/cm<sup>3</sup>高密度ポリエチレンの具体例としては、三井化学(株)製の高密度ポリエチレン(商品名「ハイゼックス」、密度0.965 g/cm<sup>3</sup>、MFR15 g/10分(190℃))、出光石油化学(株)製の商品名「出光ポリエチレン」、旭化成(株)製の商品名「サンテック」、昭和電工(株)製の商品名「ショウレックス」、日本石油化学(株)製の商品名「スタフレン」等が挙げられる。

【0037】(第2の多層フィルムの場合)次に、本発明の第2の多層フィルムにおける第2層について説明する。本発明の第2の多層フィルムでは、第1層を構成する樹脂として、耐衝撃性とガス遮蔽性に優れた脂肪族ポリアミド樹脂を採用している。一方、この脂肪族ポリアミド樹脂は、水分遮蔽性が十分ではない。従って、本発明の第2の多層フィルムにおける第2層についても、Metallocene-VLDPEのように、優れたガス遮蔽性、水分遮蔽性および耐衝撃性を備えた樹脂を用いるのが、多層フィルムの性能維持の観点から、より好ましい態様となる。

【0038】しかしながら、本発明の多層フィルムにおける第2層は薬液容器等の容器に適用された場合に最外層から2番目の層となるものであって、ガスおよび水分遮蔽性に優れた第3層(後述)の外側に位置するものであり、しかも第3層よりも内側となる第4層には、後述するように、水分遮蔽性に優れた樹脂からなる層が設けられている。さらに加えて、最外層である第1層の脂肪族ポリアミド(特に、ナイロン)は耐衝撃性が比較的良好な樹脂である。従って、第2層には厳密な水分遮蔽性や耐衝撃性が要求されるものではなく、汎用されているZiegler-VLDPE等を用いることができる。

【0039】第2の多層フィルムにおける第1層を構成する脂肪族ポリアミド樹脂は、その溶着性が十分ではないという特徴がある。そこで、第3層との接着を目的とする第2層の樹脂には、接着性の向上を目的として、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン(de-PE)を前述の割合で混合してもよい。すなわち、第2の多層フィルムにおける第2層には、前述のように、密度0.860~0.920 g/cm<sup>3</sup>の直鎖状超低密度エチレン・

$\alpha$ -オレフィン共重合体 (VLDPE) 70~30重量%と、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン (de-P E) 30~70重量%との混合樹脂が用いられる。

【0040】ここで、上記直鎖状超低密度エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (VLDPE) には、前述の Ziegler-VLDPE や、Metallocene-VLDPE 等の、従来公知の種々の VLDPE を用いることができる。前記 VLDPE における  $\alpha$ -オレフィンとしては、第1の多層フィルムで例示したものと同一ものが挙げられる。VLDPE に求められるメルトフローレート (MFR) の好適範囲は、先に Metallocene-VLDPE について示したのと同じである。

【0041】また、上記不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン (de-PE) には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンに、マレイン酸、アクリル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸をグラフト化したものが挙げられる。ここで、不飽和カルボン酸の混合割合は特に限定されるものではないが、通常、35~55重量%の範囲より適宜選択することができる。上記第2層を構成する混合樹脂において、de-PE の混合割合が前記範囲を下回ると、所望の接着力を発揮することができなくなる。一方、de-PE の混合割合を前記範囲よりも多くしたとしても接着力に大きな変化はなく、かえって製造コストが高くなる問題を招く。当該混合樹脂における VLDPE と de-PE の混合割合は、前記範囲 (重量比で 70:30~30:70) の中でも特に、60:40~40:0 (重量比) であるのが好ましい。

【0042】密度が 0.860~0.920 g/cm<sup>3</sup> である VLDPE の具体例としては、先に同密度の Metallocene-VLDPE として例示したもののほか、三井化学 (株) 製のチーグラー触媒直鎖状超低密度エチレン・1-ブテン共重合体 [商品名「タフマー A 0585X」、密度 0.885 g/cm<sup>3</sup>、MFR 15 g/10分 (190℃)] 等が挙げられる。第2の多層フィルムにおける第2層を構成する混合樹脂には、さらに、耐熱性や強度を上げる目的で、必要に応じて密度 0.955~0.970 g/cm<sup>3</sup> の高密度ポリエチレン (HDPE) を混合することができる。この場合において、VLDPE と de-PE との含有割合は、重量比で 70:30~30:70 となるように調節する。

【0043】この場合において、前記 HDPE の混合割合は、第2の多層フィルムにおける第2層を構成する混合樹脂全体の 10重量%以下となるように設定される。HDPE の混合割合を前記範囲よりも多くしたとしてもフィルムの性能の向上は望めず、かえって柔軟性が低下してしまう。ここで、前記高密度ポリエチレン (HDPE) は、第1の多層フィルムで例示したのと同様のものである。HDPE に求められるメルトフローレート (MFR) の好適範囲は、先に示したのと同じ範囲である。

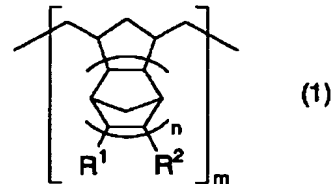
【0044】(第2層の厚みの割合) 第2層の厚みの割合は、多層フィルム全体の厚みに対して 10~40% とするのが好ましい。第2層の厚みの割合が上記範囲を外れると、多層フィルムおよびそれを用いた容器の柔軟性が不十分になったり、耐熱性や耐ピンホール性が低下したりするおそれがある。第2層の厚みの割合は、上記範囲の中でも特に、15~30% であるのが好ましい。

【0045】〔第3層〕本発明の多層フィルムにおける第3層には、多層フィルムの強度を保つとともに、多層フィルムに優れたガス遮蔽性および水分遮蔽性を付与することが求められる。そこで、本発明の多層フィルムにおける第3層を構成する樹脂には、環状オレフィン共重合体 (COC) が用いられる。

【0046】当該環状オレフィン共重合体としては、エチレンと、ジシクロペンタジエン類やノルボルネン系化合物との共重合体、およびその水素添加物が挙げられる。中でも、エチレンとノルボルネン系化合物との共重合体の水素添加物を用いるのが好適である。当該水素添加物としては、例えば、一般式 (1) :

【0047】

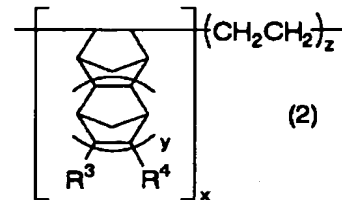
【化1】



【0048】(式(1) 中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は同一または異なって、水素、炭化水素残基、またはハロゲン、エステル、ニトリル、ビリジル等の極性基を示す。また、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は互いに結合して環を形成してもよい。m は 1 以上の整数、n は 0 または 1 以上の整数である。) および/または一般式 (2) :

【0049】

【化2】



【0050】(式(2) 中、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は同一または異なって、水素、炭化水素残基、またはハロゲン、エステル、ニトリル、ビリジル等の極性基を示す。また、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は互いに結合して環を形成してもよい。x および z は 1 以上の整数、p は 0 または 1 以上の整数である。) で表される構成単位を有するポリマーを挙げることができる。一般式 (1) で表される構成単位を有するポリマーは、1 種または 2 種以上の単体を公知の開環重合方法によって重合させ、こうして得られる開環重合

体を常法に従って水素添加したものである。

【0051】当該ポリマーの具体例としては、日本ゼオン(株)製の水添重合体〔商品名「ゼオノア」、比重1.01、MFR70g/10分(190℃)、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)100℃〕、日本合成ゴム(株)製の商品名「ARTON」等が挙げられる。一般式(2)で表される構造単位を有するポリマーは、単量体としての、1種または2種以上のノルボルネン系モノマーと、エチレンとを公知の方法によって付加共重合させたもの、および/またはこれを常法に従って水素添加したものである。

【0052】当該ポリマーの具体例としては、三井化学(株)製の〔商品名「アベル6509」、比重1.02、MFR40g/10分(190℃)、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)80℃〕、TICONA社製の商品名「TOPAS」等が挙げられる。上記一般式(1)および(2)で表される構成単位を有するポリマーを含む、前記共重合体の水素添加物は、いずれも飽和ポリマーであるので、ガス遮蔽性や水分遮蔽性に加えて、耐熱性や透明性、さらには安定性の点で優れている。

【0053】第3層に使用する環状オレフィン共重合体は、そのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が70℃以上であるのが好ましく、80～150℃であるのがより好ましい。また、その分子量の範囲が、シクロヘキサンを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)分析により測定した数平均分子量<M<sub>n</sub>>において1万～10万であるのが好ましく、2万～5万であるのがより好ましい。当該共重合体の分子鎖中に残留する不飽和結合を水素添加により飽和させる場合において、その水添率は、90%以上、好ましくは95%以上、特に好ましくは99%以上となるように設定される。

【0054】第3層には、前述の環状オレフィン共重合体を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、同種のものであっても分子量が異なるものをブレンドして用いることも可能である。第3層の厚みの割合は、多層フィルム全体の厚みに対して3～15%とするのが好ましい。第3層の厚みの割合が上記範囲を下回ると、多層フィルムおよびそれをを用いた容器のガスおよび水分遮蔽性が不十分になる。逆に、上記範囲を超えると、多層フィルムおよびそれをを用いた容器の柔軟性が損なわれる。

【0055】〔第4層〕本発明の多層フィルムにおける第4層には、前述の第3層と、後述する第5層との接着を良好にすることに加え、多層フィルムのガスおよび水分遮蔽性を損なうことなく、柔軟性、耐衝撃性、シール強度を向上させることが求められる。そこで、本発明の多層フィルムにおける第4層を構成する樹脂には、(1)メタロセン触媒を用いて製造された密度0.860～0.920g/cm<sup>3</sup>の直鎖状超低密度エチレン・α-

PE)、または、(2)メタロセン触媒を用いて製造された密度0.860～0.920g/cm<sup>3</sup>の直鎖状超低密度エチレン・α-オレフィン共重合体(Metallocene-VLDPE)と、密度0.955～0.970g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン(HDPE)とを、当該HDPEの含有割合が全体の10重量%以下となるように混合してなる樹脂が用いられる。

【0056】かかる樹脂は、本発明の第1の多層フィルムにおける第2層と同様のものである。本発明の多層フィルムにおける第4層は、本発明の多層フィルムを葉液容器等の容器に適用した場合に最内層から2番目の層となるものであって、ガスおよび水分遮蔽性に優れた第3層の内側に位置するものであるが、第3層の機能を補強するという観点から、十分なガスおよび水分遮蔽性が求められる。従って、第4層に使用するVLDPEは、Ziegler-VLDPEではなく、Metallocene-VLDPEを用いることが求められる。

【0057】Metallocene-VLDPEの密度が上記範囲を外れた場合の問題点、密度のより好ましい範囲、具体例、α-オレフィンの種類、メルトフローレート(MFR)の好適範囲、Metallocene-VLDPE(およびde-PE)とHDPEとからなる混合樹脂中でのHDPEの混合割合については、第1の多層フィルムにおける第2層の説明において示したものと同様である。一方、本発明の多層フィルムにおける第4層の厚みの割合は、前記第1の多層フィルムにおける第2層とは異なり、多層フィルム全体の厚みに対して35～65%とすることが求められる。すなわち、一般に、第2層に比べてその割合を大きくすることが求められる。これにより、多層フィルムに十分な柔軟性と耐衝撃性とを付与することができる。

【0058】第4層の厚みの割合が上記範囲を下回ると、多層フィルムの柔軟性が低下する。逆に、上記範囲を超えると、多層フィルムの耐熱性が低下したり、熱シール部でのピンホールの発生率がかえって上昇したりする問題が生じる。

〔第5層〕本発明の多層フィルムにおける第5層は本発明の容器の最内層になるものであって、シール性と耐ブロッキング性とに優れていることが求められる。

【0059】そこで、本発明の多層フィルムにおける第5層を構成する樹脂には、密度0.930～0.950g/cm<sup>3</sup>の直鎖状エチレン・α-オレフィン共重合体(L-PE)が用いられる。かかる樹脂は、本発明の第1の多層フィルムにおける第1層と同様のものである。また、直鎖状エチレン・α-オレフィン共重合体(L-PE)の密度が上記範囲を外れた場合の問題点、密度のより好ましい範囲、具体例、α-オレフィンの種類、メルトフローレート(MFR)の好適範囲等については、第1層の説明において示したものと同様である。

【0060】第5層の厚みの割合は、多層フィルム全体

の厚みに対して 3～15%とするのが好ましい。第5層の厚みの割合が上記範囲を下回ると、多層フィルムのシール性が低下して、容器の外観が劣化するおそれがある。逆に、上記範囲を超えて厚くしてもシール性や耐ブロッキング性に大きな変化はなく、かえって多層フィルムの柔軟性が低下するおそれがある。第5層の厚みの割合は、上記範囲の中でも、特に 5～10%であるのが好ましい。

【0061】〔多層フィルムの製造方法〕次に、本発明の多層フィルムの製造方法について説明する。本発明の多層フィルムを製造するには、水冷式または空冷式共押出しインフレーション法、共押出しTダイ法、ドライラミネーション法、押出しラミネーション法等が使用可能であるが、性能、特に透明性、経済性および衛生性等の点から水冷共押出しインフレーション法および共押出しTダイ法を使用するのが好ましい。

【0062】いずれの方法においても、各層の樹脂が溶融する温度で実施する必要があるが、温度を上げ過ぎると樹脂の一部が熱劣化を起し、劣化物による性能低下のおそれが生じる。従って、本発明の多層フィルムを製造する際の温度条件は、通常 150～250℃、好ましくは 170～200℃とするのが望ましい。上記により製造される本発明フィルムの厚みは、一般に 100～300μm、好ましくは 200～300μmであるが、使用目的等に応じて適宜増減することができ、80μm程度の厚みでも十分な強度を保持している。

【0063】〔容器の実施形態〕次に、本発明の容器について、その一実施形態を示す図1を参照しつつ説明する。図1は、医療用容器（輸液バッグ）の一例を示す正面図である。医療用容器10は、上記本発明の多層フィルム2枚を通常の方法により裁断し、それぞれの第5層を内層として重ね合わせてその周縁22をヒートシールし、さらに口部材20をヒートシール等の手段により取付けることによって製造される。

【0064】また、多層フィルムの第5層を内側にしてチューブ状に成形した上で、周縁22をヒートシールすることにより容器10を成形してもよい。ここで、多層フィルムのヒートシールの条件としては、130～200℃の温度範囲を採用することができ、例えば 250μm程度の厚さを有するフィルムの場合、前記の温度範囲では約 0.5～6秒という短い時間でシールできる。口部材20には、本発明の多層フィルムにおける第5層との溶着性に優れた樹脂、例えばポリエチレンで成形したものをを用いるのが好ましい。口部材20を融点約 120～130℃のポリエチレン製とした場合のヒートシールの条件としては、口部材を数秒間予備加熱した上で、約 140～170℃で約 0.5～5秒間の範囲で加熱すればよい。

【0065】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明を

説明する。

〔多層フィルムの製造〕

実施例1～5および比較例1～3

下記の樹脂A～Gを使用し、水冷共押出しインフレーション法によって5層構造の多層フィルムを成形した。各実施例、比較例での多層フィルムの層構成および各層の厚みについては、下記の表1に示すとおりである。

【0066】（使用した樹脂）

樹脂A：チーグラ―触媒直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体（L-PE）〔三井化学（株）製、密度0.940g/cm<sup>3</sup>、MFR2.1g/10分（190℃）、商品名「ウルトゼックス4020B」〕…本発明に係る第1の多層フィルムにおける第1層または第5層用、第2の多層フィルムにおける第5層用

樹脂B1：メタロセン触媒直鎖状超低密度エチレン・1-ヘキセン共重合体（Metallocene-VLDPE）〔三井化学（株）製、密度0.901g/cm<sup>3</sup>、MFR1.5g/10分（190℃）、商品名「エボリュ―」〕…第1の多層フィルムにおける第2層(1)または第4層(1)用、第2の多層フィルムにおける第4層(1)用

樹脂B2：上記樹脂B1（Metallocene-VLDPE）95重量%と、高密度ポリエチレン（HDPE）〔三井化学（株）製、密度0.965g/cm<sup>3</sup>、MFR15g/10分（190℃）、商品名「ハイゼックス」〕5重量%との混合樹脂…第1の多層フィルムにおける第2層(2)または第4層(2)用、第2の多層フィルムにおける第4層(2)用

樹脂C：エチレン・テトラシクロドデセン共重合体〔三井化学（株）製、比重1.02、MFR40g/10分（190℃）、ガラス転移温度（Tg）80℃、商品名「アベル6509」〕…第1および第2の多層フィルムにおける第3層用

樹脂D：ナイロン6（Ny）〔東レ（株）製、商品名「アミラン」〕…第2の多層フィルムにおける第1層用

樹脂E：チーグラ―触媒直鎖状超低密度エチレン・1-ブテン共重合体（Ziegler-VLDPE）〔三井化学（株）製、密度0.885g/cm<sup>3</sup>、MFR15g/10分（190℃）、商品名「タフマー」〕

樹脂E1：上記樹脂E（Ziegler-VLDPE）50重量%と、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン〔三井化学（株）製、商品名「アドマー」〕45重量%と、HDPE〔前出の商品名「ハイゼックス」〕5重量%との混合樹脂…第2の多層フィルムにおける第2層(2)用

樹脂E2：上記樹脂B1（Metallocene-VLDPE）50重量%と、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン〔前出の商品名「アドマー」〕45重量%と、HDPE〔前出の商品名「ハイゼックス」〕5重量%との混合樹脂…第2の多層フィルムにおける第2層



## (2) 用

樹脂F：直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体（L-PE）〔三井化学（株）製、密度0.930g/cm<sup>3</sup>、MFR2.1g/10分（190℃）、商品名「ウルトゼックス2030B」〕

樹脂G：上記樹脂E（Ziegler-VLDPE）20重量%と、上記樹脂F（L-PE）75重量%と、HDPE〔前出の商品名「ハイゼックス」〕5重量%との\*

## \* 混合樹脂

なお、下記の表1中、“COC”とは環状オレフィン共重合体（実施例・比較例ではエチレン・テトラシクロドデセン共重合体）を、“de-PE”とは不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン（実施例・比較例では無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン）を、それぞれ示す。

【0067】

上段：樹脂の種類、中段：層の厚み、下段：厚みの割合

	第1層	第2層	第3層	第4層	第5層
実施例1	A(L-PE) 15μm 6.8%	B1*1 85μm 38.6%	C(COC) 20μm 9.1%	B1*1 85μm 38.6%	A(L-PE) 15μm 6.8%
実施例2	A(L-PE) 15μm 6.8%	B2*2 85μm 38.6%	C(COC) 20μm 9.1%	B2*2 85μm 38.6%	A(L-PE) 15μm 6.8%
実施例3	A(L-PE) 30μm 13.6%	B2*2 65μm 29.5%	C(COC) 20μm 9.1%	B2*2 90μm 40.9%	A(L-PE) 15μm 6.8%
実施例4	D(Ny) 30μm 13.6%	E1*4 40μm 18.2%	C(COC) 10μm 4.5%	B2*2 125μm 56.8%	A(L-PE) 15μm 6.8%
実施例5	D(Ny) 30μm 13.6%	E2*5 40μm 18.2%	C(COC) 10μm 4.5%	B2*2 125μm 56.8%	A(L-PE) 15μm 6.8%
比較例1	A(L-PE) 15μm 6.8%	G*6 85μm 38.6%	F(L-PE) 20μm 9.1%	G*6 85μm 38.6%	A(L-PE) 15μm 6.8%
比較例2	A(L-PE) 15μm 6.8%	E1*4 85μm 38.6%	D(Ny) 20μm 9.1%	E1*4 85μm 38.6%	A(L-PE) 15μm 6.8%
比較例3	A(L-PE) 15μm 6.8%	E*3 85μm 38.6%	C(COC) 20μm 9.1%	E*3 85μm 38.6%	A(L-PE) 15μm 6.8%

\*1: B1 (Metallocene-VLDPE)

\*2: B2 (Metallocene-VLDPE + HDPE)

\*3: E (Ziegler-VLDPE)

\*4: E1 (Ziegler-VLDPE + de-PE + HDPE)

\*5: E2 (Ziegler-VLDPE + de-PE + HDPE)

\*6: G (Ziegler-VLDPE + L-PE + HDPE)

【0068】表1より明らかなように、実施例1、2および3は本発明の第1の多層フィルムに該当する。また、実施例4および5は本発明の第2の多層フィルムに該当する。一方、比較例1は、第2層および第4層を構成する樹脂（樹脂G）中でのMetallocene-VLDPEの含有割合が少ないこと、当該Metallocene-VLDPEと混合して用いられている樹脂が不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン（de-PE）ではないこと、および第3層を構成する樹脂（樹脂F）が環状オレフィン共重合体（COC）でないことから、本発明の多層フィルムに該当しない。比較例2は、第3

層を構成する樹脂（樹脂F）が環状オレフィン共重合体でなく、脂肪族ポリアミド樹脂であることから、本発明の多層フィルムに該当しない。また、比較例3は、第2層および第4層を構成する樹脂（樹脂E）が直鎖状超低密度エチレン・α-オレフィン共重合体（VLDPE）ではあるものの、Metallocene-PEではなくZiegler-VLDPEであることから、本発明の多層フィルムに該当しない。

【0069】〔容器の製造〕次に、実施例1～5および比較例1～3で得られた多層フィルムを用いて、図1に示すような幅136mm、高さ270mm輸液バッグ1

0を製造した。この輸液バッグ10を成形する際の周縁部のヒートシールは155℃で4.5秒間行い、口部材20のシールは140～150℃で3秒間行った。なお、輸液バッグ10には500ccの蒸留水を充填密封し、ヘッドスペースの容積は50ccとなるように調整した。

【0070】〔容器の性能試験〕実施例1～5および比較例1～3の多層フィルムを用いて得られた輸液バッグ10について、各種特性の評価試験を以下の方法に従って行った。

(a) 耐熱性：500ccの蒸留水が密封充填され、ヘッドスペースが50ccに調整された輸液バッグ10に対して、110℃で40分間の高圧蒸気滅菌処理を施して、滅菌処理後の輸液バッグの変形、破袋、シール漏れの有無を目視で観察した。

【0071】(b) 透明性：輸液バッグ10の滅菌処理後における波長450nmでの光透過率(%)を測定し \*

\*た。

(c) 耐衝撃性：輸液バッグ10を4℃で冷蔵保存した後、容器を3方向から各5回、1.2mの高さから落下させて、輸液バッグの破袋、シール漏れの有無を目視で観察した。

(d) ヘッドスペース増加量：輸液バッグ10を60℃、10%RHで10日間放置（室温で2年間放置に相当）した後、ヘッドスペースの増加量を測定した。

10 【0072】(e) 水分減少量：輸液バッグ10を60℃、10%RHで10日間放置した後、容器中の水分の減少量を質量の変化を測定することにより求めた。

以上の試験結果を表1に示す。なお、耐熱性および耐衝撃性の評価において、A+は非常に良好、Aは良好（実用に適している）、Bはやや不良（実用上不適当）、Cは不良を示す。

【0073】

【表2】

	耐熱性	耐衝撃性	透明性 (%)	ヘッド スペース 増加量(mL)	水分 減少量 (mg)
実施例 1	A+	A+	86.5	20	4
実施例 2	A+	A+	85.6	20	4
実施例 3	A+	A+	85.3	20	4
実施例 4	A+	A+	84.9	10	5
実施例 5	A+	A+	85.0	10	5
比較例 1	A+	A+	85.8	200	4
比較例 2	A+	A+	86.1	15	11
比較例 3	B	C	86.7	20	4

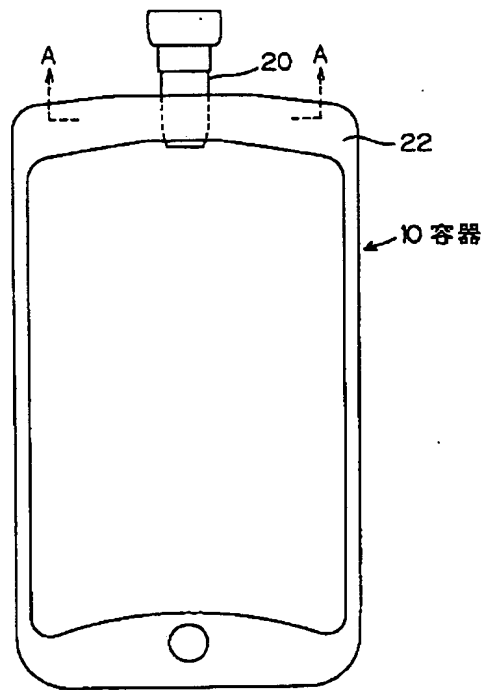
【0074】表2の結果より明らかなように、実施例1～5の容器（輸液バッグ）は、耐熱性、耐衝撃性および透明性の各特性が優れている上に、空気の侵入によるバッグの膨れや、水分透過による内容液の減少の問題が十分に抑制されていることがわかった。一方、比較例1の輸液バッグは、バッグ自体の特性は優れているものの、空気の侵入によるバッグの膨れが著しい。比較例2の輸液バッグは、中間層がナイロンであるため、内容液の減少傾向が大きい。また、比較例3の輸液バッグは、接着

樹脂としてチーグラ触媒の超低密度ポリエチレンを用いているので耐衝撃性が低下しており、滅菌後に口部材のシール部分においてピンホールが発生しているものが見られ、落下試験ではシール部における破損品が数多く生じた。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】本発明の容器の一実施形態を示す正面図である。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 6 5 D	65/40	B 6 5 D 65/40	D
C 0 8 L	23/06	C 0 8 L 23/06	
	23/08	23/08	
	23/16	23/16	
	23/26	23/26	
		A 6 1 J 1/00	3 3 1 A
			3 3 1 C

(72)発明者 手塚 健司  
徳島県鳴門市大麻町板東字采女16-3

F ターム (参考) 3E086 AD01 BA04 BA15 BB02 BB41  
BB51 BB85 BB90 CA29  
4F100 AK02C AK03B AK04C AK05B  
AK05D AK48A AK62B AK62D  
AK63A AK63E AL01C AL05B  
AL05D AL06C AL07B BA05  
BA06 BA07 BA10A DA01  
GB16 JA13A JA13B JA13D  
JA13E JB07 JL01 YY00A  
YY00B YY00D YY00E  
4J002 BB03X BB033 BB05W BB15W  
BB20X BB21X GG01